

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03G 9/083

G03G 13/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01121415.5

[43] 公开日 2001 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 1318775A

[22] 申请日 2001.2.21 [21] 申请号 01121415.5

[30] 优先权

[32] 2000.2.21 [33] JP [31] 043671/2000

[32] 2000.3.27 [33] JP [31] 086484/2000

[32] 2000.3.27 [33] JP [31] 086486/2000

[32] 2000.12.27 [33] JP [31] 399203/2000

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 马笼道久 久木元力 泷口刚

千叶建彦 桥本昭 河本惠司

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

权利要求书 5 页 说明书 97 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 磁性色调剂以及利用其的成像方法

[57] 摘要

一种磁性色调剂,包括至少含有一种粘合剂树脂、含有磁性氧化铁的磁性材料和脱附剂的磁性色调剂粒子。该磁性色调剂的重均粒径为 $3\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$, 在 $79.6\text{kA}/\text{m}$ ($1,000$ 奥斯特) 的磁场作用下磁化强度 (饱和磁化强度) 为 $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 到 $50\text{Am}^2/\text{Kg}$ (emu/g), 平均圆形度为 0.970 或以上, 重均粒径与数均粒径的比例为 1.40 或更小, 从磁性色调剂粒子中以 0.05% 到 3.00% 的释放百分比释放出铁和铁化合物, 和具有 3% 到 60% (重量) 的四氢呋喃不溶物质的树脂组分。也揭露了一种利用磁性色调剂的成像方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种磁性色调剂, 包括至少含有一种粘合剂树脂、含有磁性氧化铁的磁性材料和脱附剂的磁性色调剂粒子;

所说的磁性色调剂具有:

重均粒径为 $3\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$;

在磁场强度为 79.6 kA/m ($1,000$ 奥斯特) 作用下, 磁化强度 (饱和磁化强度) 为 $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ 到 $50\text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g);

平均圆形度为 0.970 或更大;

重均粒径与数均粒径之比为 1.40 或更小;

以 0.05% 到 3.00% 的释放百分比从磁性色调剂粒子中释出的铁和铁化合物; 和具有 3% 到 60% (按重量计算) 的四氢呋喃不溶物质的树脂组份。

2. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中模态圆形度为 0.99 或以上。

3. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中在它的粒度分布中, 重均粒径与数均粒径的比例为 1.35 或更小。

4. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中铁和铁化合物的释放百分比为 0.05% 到 2.00% 。

5. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中铁和铁化合物的释放百分比为 0.05% 到 1.50% 。

6. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中铁和铁化合物的释放百分比为 0.05% 到 1.20% 。

7. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中铁和铁化合物的释放百分比为 0.05% 到 0.80% 。

8. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中铁和铁化合物的释放百分比为 0.05% 到 0.60% 。

9. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中含有所说脱附剂的数量为基于粘合剂树脂重量的 1% 到 30% (按重量计算)。

10. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中经差示热分析测量, 所说的脱附剂具有 40°C 到 110°C 的吸热峰温度。

11. 根据权利要求1的磁性色调剂, 其中经差示热分析测量, 所说的脱附剂具

有45℃到90℃的吸热峰温度。

12. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中树脂组分具有数量为5%到50%（重量）的四氢呋喃不溶物质。

13. 根据权利要求1的磁性色调剂，在按照凝胶渗透色谱法测量的其四氢呋喃可溶性物质的分子量分布中，其具有分子量大约为5,000到50,000的主峰的峰值。

14. 根据权利要求1的磁性色调剂，其在所说的磁性色调剂粒子的表面上具有无机细粉末，且无机细粉末的数均初级粒径为4纳米到80纳米。

15. 根据权利要求14的磁性色调剂，其中所说的无机细粉末是至少一种选自二氧化硅、二氧化钛和矾土的无机细粉末，或它们的复合氧化物。

16. 根据权利要求14的磁性色调剂，其中所说的无机细粉末是二氧化硅。

17. 根据权利要求14的磁性色调剂，其中所说的无机细粉末经过疏水处理。

18. 根据权利要求14的磁性色调剂，其中所说的无机细粉末经至少一种硅油处理过。

19. 根据权利要求14的磁性色调剂，其中所说的无机细粉末经用硅烷化合物处理过，且在与其同时或其后用硅油处理过。

20. 根据权利要求16的磁性色调剂，其二氧化硅的释放百分比为0.1%到2.0%。

21. 根据权利要求16的磁性色调剂，其二氧化硅的释放百分比为0.1%到1.5%。

22. 根据权利要求1的磁性色调剂，其在所说的磁性色调剂粒子的表面上具有导电细粉末，该导电细粉末的体积平均粒径小于该磁性色调剂的重均粒径。

23. 根据权利要求22的磁性色调剂，其中所说的导电细粉末的电阻率为 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 或以下。

24. 根据权利要求22的磁性色调剂，其中所说的导电细粉末的电阻率为 $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 或以下。

25. 根据权利要求22的磁性色调剂，其中所说的导电细粉末是非磁性的导电细粉末。

26. 根据权利要求22的磁性色调剂，其中所说的导电细粉末的释放百分比为5.0%到50.0%。

27. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中所说的磁性材料的体积-平均粒径为 $0.05 \mu \text{ m}$ 到 $0.40 \mu \text{ m}$ 。

28. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中在它的粒度分布中，所说的磁性材料的体积-平均变化系数为35或更小。

29. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中所说的磁性材料已用偶联剂进行表面疏水处理。

30. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中所说的磁性材料在含水介质中已用偶联剂进行表面疏水处理。

31. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中所说的粘合剂树脂包含苯乙烯-丙烯酸系共聚物和聚酯树脂。

32. 根据权利要求31的磁性色调剂，其中所说的聚酯树脂是一种饱和聚酯树脂。

33. 根据权利要求31的磁性色调剂，其中所说的聚酯树脂是不饱和聚酯树脂。

34. 根据权利要求1的磁性色调剂，其中所说的粘合剂树脂包含交联的苯乙烯-丙烯酸系共聚物。

35. 一种成像方法，包括：

充电步骤：通过给与图像承载元件保持接触的充电元件施加电压，在它们之间形成接触区，使图像承载元件静电充电；

形成静电潜像步骤：在图像承载元件的充电表面形成静电潜像；

使静电潜像显影形成色调剂图像的显影步骤：在保持形成交流电场的显影区，将磁性色调剂传送到静电潜像；在承载静电潜像的图像承载元件与表面携带磁性色调剂的色调剂携带元件之间形成显影区，所述两元件面对面配制且相互间留有预定间距，在色调剂携带元件表面上以小于所述间距的厚度形成磁性色调剂层；和

转印步骤：经由或不经由中间的转印元件将色调剂图像转印到转印材料上；

重复所说的步骤形成图像；

其中所说的磁性色调剂包括至少含有一种粘合剂树脂、含有磁性氧化铁的磁性材料和脱附剂的磁性色调剂粒子；

所说的磁性色调剂具有：

重均粒径为 $3\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ ；

在磁场强度为 79.6 kA/m （1,000奥斯特）作用下，磁化强度（饱和磁化强度）为 $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ 到 $50\text{ Am}^2/\text{kg}$ （emu/g）；



平均圆形度为0.970或更大;

重均粒径与数均粒径之比为1.40或更小;

以0.05%到3.00%的释放百分比从所说的磁性色调剂粒子中释出的铁和铁化合物; 和

具有3%到60% (按重量计算) 的四氢呋喃(THF)不溶物质的树脂组份。

36. 根据权利要求35的方法, 其中所说的磁性色调剂是权利要求2到34之一的磁性色调剂。

37. 根据权利要求35的方法, 其中所说的显影步骤也起清洁步骤的作用, 所述清洁步骤收集色调剂图像转印到转印材料上之后仍然保留在图像承载元件上的磁性色调剂。

38. 根据权利要求35的方法, 其中至少在充电元件和图像承载元件之间的接触区, 和/或在其附近存在导电的细粉末。

39. 根据权利要求35的方法, 其中至少在充电元件和图像承载元件之间的接触区存在 1×10^3 个粒子/平方毫米或以上的导电细粉末状态下, 充电所说的图像承载元件。

40. 根据权利要求35的方法, 其中形成所说接触区的充电元件具有在其表面运动速度和图像承载元件表面运动速度之间的相对速度差。

41. 根据权利要求35的方法, 其中当充电元件和图像承载元件以彼此相反的方向移动时, 充电所说的图像承载元件。

42. 根据权利要求35的方法, 其中所说的充电元件是Asker-C硬度为50度或更小的辊元件, 且通过对此辊元件施加电压给所说的图像承载元件充电。

43. 根据权利要求35的方法, 其中所说的充电元件是辊元件, 其表面有平均蜂窝直径为 $5 \mu\text{m}$ - $300 \mu\text{m}$ 的球状凹面, 该凹面被认为是表面孔穴体积为15% - 90%的孔穴, 通过对此辊元件施加电压给所说的图像承载元件充电。

44. 根据权利要求35的方法, 其中所说的充电元件的体积电阻率为 1×10^3 - $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 且通过对此充电元件施加电压给所说的图像承载元件充电。

45. 根据权利要求35的方法, 其中所说的充电元件是具有导电性的电刷元件, 且通过对此电刷元件施加电压给所说的图像承载元件充电。

46. 根据权利要求35的方法, 其中在所说的充电步骤中, 通过施加直流电压或将直流电压叠加在峰-峰间电压小于 $2 \times V_{th}$ (V_{th} : 在直流电压作用下的放电

开始电压)的交流电压上形成的电压(V),给所说的图像承载元件充电。

47. 根据权利要求35的方法,其中通过施加直流电压或将直流电压叠加在峰-峰间电压小于 V_{th} 的交流电压上形成的电压(V),给所说的图像承载元件充电。

48. 根据权利要求35的方法,其中所说的图像承载元件具有体积电阻率为 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的最外表面层。

49. 根据权利要求35的方法,其中所说的图像承载元件具有为树脂层的最外表面层,其中最外表面层中至少分散了具有金属氧化物的导电细粒子。

50. 根据权利要求35的方法,其中所说的图像承载元件具有与水的接触角为85度或以上的表面。

51. 根据权利要求35的方法,其中所说的图像承载元件具有为树脂层的最外表面层,其中最外表面层中分散了至少一种选自氟树脂粒子,硅氧烷树脂粒子和聚烯烃树脂粒子的润滑剂细粒子。

52. 根据权利要求35的方法,其中所说的图像承载元件是利用光电导材料的感光元件。

53. 根据权利要求35的方法,其中通过图像曝光在图像承载元件上形成所说的静电潜像。

54. 根据权利要求35的方法,其中通过在色调剂携带元件上形成5克/平方米-50克/平方米的磁性色调剂层,并将磁性色调剂从磁性色调剂层转印到图像承载元件上,形成所说的色调剂图像。

55. 根据权利要求35的方法,其中在图像承载元件和色调剂携带元件之间的所说间距为 $100 \mu\text{m}$ 到 $1,000 \mu\text{m}$ 。

56. 根据权利要求35的方法,其中通过对色调剂携带元件施加交流电压,在图像承载元件上使磁性色调剂传送到静电潜像上,形成所说的色调剂图像,且交流电压的峰-峰电场强度为 3×10^6 伏/米- 10×10^6 伏/米,频率为500赫兹到5,000赫兹。

57. 根据权利要求35的方法,其中在转印的时候,转印元件通过转印材料与图像承载元件接触,且将图像承载元件上的色调剂图像转印到转印材料上。

磁性色调剂以及利用其的成像方法

本发明涉及一种用于在成像方法例如电子照相术、静电记录、磁性记录和色调剂喷射中使潜像显像的磁性色调剂，以及涉及利用该磁性色调剂的成像方法。

许多方法通常被称为电子照相术。通常，利用光电导材料和用不同的设备在静电潜像承载元件（以下也称为“感光元件”）上形成静电潜像，接着通过利用色调剂使静电潜像显影形成色调剂图像作为可见像，在需要的场合将色调剂图像转印到转印介质例如纸上，然后在加热、加压，或者加热和加压的作用下使色调剂图像定影到记录介质上，这样进行复印或打印。

用于这种成像的装置包括复印机和打印机。近年来，作为打印机来说，最近市场上盛行发光二极管（LED）打印机或激光束（LBP）打印机。随着技术的发展，有向高分辨率发展的趋势。更具体地说，迄今正在用图形分辨率为600 dpi、800 dpi或1,200 dpi的打印机替代图形分辨率为240 dpi或300 dpi的打印机。因此，由于有这种趋势，现在要求显影系统达到高的精密度。复印机也已经发展到具有高的功能，由此它们趋向于数字系统。在此趋势中，主要使用的是一种使用激光形成静电潜像的方法。因此，复印机也开始具有高分辨率。随着图像质量的改进，也更加要求其具有高速度和长使用寿命。

在用于这种打印机和复印机的显影系统中，在显影步骤中在感光元件上形成的色调剂图像在转印步骤中经由或不经由中间元件而被转印到记录介质上。在清洁步骤中除去任何留在感光元件上的非图像区的转印残余色调剂和雾化色调剂，然后储存在废色调剂容器中。在此清洁步骤中，通常使用刮刀清洁、毛刷清洁、滚筒清理等等。当从装置的观点看时，整体装置必须制得较大，以便安装这种清洁工具。这已经是企图使装置紧凑的瓶颈。另外，从生态学的观点来看，可以不产生废色调剂的系统在有效利用色调剂的意义上是人们所长期期待的。因此，要求提供具有高转印效率和较少引起（影像）模糊的色调剂。

从使装置紧凑的观点来看，优选单组份显影系统，因为它们不需要在双组份显影系统中必需的载体粒子例如铁氧体（Ferrite）粒子或铁粉。另外，因为在双组份显影系统中，双组份显像剂中色调剂的浓度也必须保持恒定，需要一种检

测色调剂浓度的装置，以便补给所需量的色调剂，结果导致显影系统的大型化。另一方面，在单组份显影系统中，不需要这种装置，因此显影组件还可以做成优选的小型和轻型。用于这种成像方法中的磁性色调剂通常主要由粘合剂树脂和磁性材料组成。此外还含有用来显示色调剂所需性质的添加剂例如电荷控制剂和脱附剂（release agent）。作为磁性色调剂的着色剂，磁性材料可直接用作着色剂，或者无磁性的无机化合物、有机颜料或染料可与磁性材料一起使用。用作脱附剂的是少量和粘合剂树脂相容的蜡，举例有低分子量聚乙烯和低分子量聚丙烯。

然而，利用绝缘磁性色调剂的显影系统存在与使用的绝缘磁性色调剂有关的问题。该问题是：细粉磁性材料以相当大的数量混合和分散在绝缘磁性色调剂粒子中，因为构成磁性材料的磁性微粒部分地未覆盖到色调剂粒子的表面上，所以它影响磁性色调剂的流动性和摩擦电充电性，因此引起与磁性色调剂的显影性能和运转性能有关的磁性色调剂所需的不同性能的变化或退化。假定这是起因于比构成磁性色调剂粒子的树脂有相对低电阻的磁性微粒存在于磁性微粒的表面上。磁性色调剂的可充电性也对显影和转印有大的影响，且与图像质量紧密相关。因此，试图提供一种可以稳定地提供高电荷量的磁性色调剂。

为了解决这个问题，迄今提出了在磁性色调剂中含有磁性铁氧化物的建议，但是尚有进一步改进的余地。

例如，日本专利申请公开号62-279352公开了一种含有与硅元素混合的磁性氧化铁的磁性色调剂。在这种磁性氧化铁中，有意将硅元素引入到磁性氧化铁内部，但是在含有磁性氧化铁的磁性色调剂的流动性方面尚有进一步改进的余地。日本专利公开号3-9045公开了加入硅酸盐将磁性氧化铁的形状控制成球形。在由此获得的磁性氧化铁中，由于使用了控制磁性微粒的粒子形状的硅酸盐，所以硅元素富集地分布在磁性氧化铁微粒内部，并且硅元素较少存在于磁性氧化铁微粒的表面上，因此，由于磁性氧化铁微粒的高平滑度，在一定程度上可以改善磁性色调剂的流动性。然而，它优选更多地改善在构成磁性色调剂粒子的粘合剂树脂和磁性氧化铁两者之间的紧密粘附力。日本专利申请公开号61-34070公开了在氧化反应过程中将羟基硅酸盐（hydroxosilicate）溶液加入到四氧化三铁中制备四氧化三铁的方法。用此方法获得的四氧化三铁微粒在其表面附近有硅元素，但是硅元素存在于四氧化三铁微粒表面附近的层上，因此，问题是该表面经不起

机械震动例如摩擦的作用。

同时，色调剂制备如下：通过熔化-混合粘合剂树脂、着色剂等等，并均匀地分散它们，接着用精磨机粉碎，然后利用分级器分级获得具有所需粒径的色调剂（粉碎方法）。为了使色调剂有细粒径，对物料选择的范围是有限制的。例如，分散着色剂的树脂组合物必须是易碎的足以用现有的经济生产装置粉化。因为需要分散着色剂的树脂组合物是易碎的，当实际上以高速粉化这种组合物时，易于形成具有宽范围粒径的粒子，所以，特别地，大量形成具有相对大比例的微粒（过度粉化的粒子），以及在粉碎过程中磁性微粒易于从树脂中出来。而且，当这种非常脆性材料用作复印机或者打印机的显影色调剂时，易于进一步粉化。

作为一种对策，日本专利申请公开号2-256064公开了在粉碎色调剂的生产中磁性色调剂的制备方法，其中粉碎之后通过分级除去仍游离的磁性微粒。然而，在粉碎方法中，磁性氧化铁微粒基本上逐渐处于未覆盖到磁性色调剂粒子的表面上，由此在磁性色调剂粒子的流动性和在苛刻环境中的充电稳定性方面易于出现问题，结果导致低的转印性能。因此，有进一步改进的余地。

在该粉碎方法中，也难于将固体微粒例如磁性粉末和着色剂均匀地分散在树脂中。根据这种分散的程度，这可能是增加模糊度和降低影像密度的原因之一。

在该粉碎方法中，为了达到高精密和高图像质量，使色调剂粒子细化伴随着色调剂的均匀可充电性和流动性的降低。

为了克服归因于粉碎方法的这种色调剂问题，而且满足上述的要求，建议的方法是通过悬浮聚合作用制备色调剂粒子。

通过悬浮聚合作用制备的色调剂粒子（在下文中称为“合成的色调剂粒子”或者“合成的色调剂”）可以容易地以微粒形式制备。另外，获得的色调剂粒子呈球形，因此具有较高的流动性。这有利于得到高的图像质量。

然而，将磁性微粒掺入这种合成的色调剂粒子中易于使色调剂粒子具有低的流动性和低的充电性能，易于引起显影性能的降低。这是因为磁性微粒通常是亲水性的，因此在使用含水介质的悬浮聚合中其易于存在于色调剂粒子表面上。这也是因为在制备磁性合成的色调剂粒子时进行粒化的步骤中，亲水性的磁性微粒可以部分地迁移到含水介质中而成为脱离磁性色调剂粒子的游离磁性微粒。为了解决这个问题，重要的是改变磁性微粒所具有的表面性质。

为了改善在合成的色调剂粒子中磁性微粒的分散性和包封特性，提出了大量

有关磁性微粒的表面改性的建议。例如，日本专利申请公开号59-200254、59-200256、59-200257和59-224102公开了一种用不同类型的硅烷偶联剂处理磁性微粒的技术，而日本专利申请公开号63-250660公开了一种用硅烷偶联剂处理含有硅元素的磁性微粒的技术。

这种处理在磁性色调剂粒子的分散性方面带来了一定的改进。然而，必须使磁性微粒表面均匀疏水，且必须进一步控制磁性微粒露出磁性色调剂的粒子表面。

同时，就在磁性色调剂的粒子表面上磁性微粒的数量而论，建议使用在日本专利申请公开号7-209904中公开的具有特殊结构的色调剂，其中在色调剂粒子表面层上不存在任何磁性微粒。此色调剂的优点在于它保证了磁性微粒优良的包封，且可以避免任何磁性微粒露出磁性色调剂的粒子表面。然而，这种色调剂必须通过复杂的方法制备，且难以按照工业生产规模制备。同时，其在低湿度环境中长期重复使用会由于磁性色调剂的充电（charge-up）而降低图像质量。因此，更需要改进磁性色调剂的充电稳定性。

而且，在日本专利申请公开号1-112253中公开了一种使磁性色调剂粒子的粒径变小而得到更高图像质量的技术。然而，由于磁性色调剂粒子具有这种较小的直径，所以更难以获得均匀分散的磁性粉末及其包封，易于引起上述各种问题。

为了改善色调剂的流动性和充电性能，也提出了一种方法：加入作为外部添加剂的无机细粉，而且已经广泛使用。例如，日本专利申请公开号5-66608、4-9860等等公开了从外部加入经受疏水性处理的无机细粉，或者经受疏水性处理且其后进一步用硅油处理的无机细粉。日本专利申请公开号61-249059、4-264453和5-346682公开了组合使用疏水性处理的无机细粉和硅油处理的无机细粉。这种方法在本领域是已知的。

大量提出的方法是：外部加入作为外部添加剂的导电的微粒。例如，已知作为导电的微粒的碳黑被用作外部添加剂，以使色调剂导电或者控制色调剂的过量充电以便使它们的摩擦电分布均匀。日本专利申请公开号57-151952、59-168458和60-69660也公开了将导电的微粒例如氧化锡、氧化锌和二氧化钛分别外加到高电阻的磁性色调剂粒子中。日本专利申请公开号61-275864、62-258472、61-141452和2-120865公开了将石墨、磁铁矿、聚吡咯导电粒子或者聚苯胺导电粒子加入到色调剂中。

然而，当使用具有小粒径的色调剂粒子以便得到更高分辨率时，此建议仍然有进一步改进以解决上述问题的余地。

近年来，因为复印机和打印机正做成小型化，所以能够节省空间、降低成本和低能耗也变得越重要。就定影组件而论，也要求小型化、结构简单和能耗小。由于这种趋势，使色调剂在熔化的时候具有低粘度以扩大其粘附到定影基体材料的面积，或者将色调剂粒子与脱附剂混合以便色调剂在低热和低压下具有足够的定影性能。因此，使用的粘合剂树脂要求具有低的玻璃化转变点（ T_g ）和低分子量。然而，对于主要由软成分组成的色调剂来说，难以同时获得定影性能和高温防污损（anti-offset）性质。这种色调剂还有一个问题：在长期的使用过程中它们易于降低显影性能，或者易于粘住或紧贴感光元件。

同时，关于定影性能的改进，从以前开始就提出了各种建议。例如，日本专利公开号51-23354公开了在高温防污损性能和低温定影性能方面有改进的粉碎的色调剂，是通过如下方法获得的：在交联剂和分子量改性剂存在的情况下聚合一种单体例如苯乙烯以获得适当交联的树脂，然后将此树脂与着色剂例如碳黑捏和，接着粉碎。日本专利号2681791公开了通过将含有10-60%（按重量计算，基于树脂的重量）的四氢呋喃不溶物质的苯乙烯型粘合剂树脂与电荷控制剂和蜡一起熔化-捏和，接着粉碎，获得一种粉碎的色调剂。这些文献指出通过熔化捏和可切断粘合剂树脂的四氢呋喃不溶物质（交联的组分）的分子链，形成高分子量组分，由此获得在高温防污损性能和低温定影性能两方面有改进的色调剂。然而，由于粘合剂树脂的不溶物质的这种热机械切断的结果，通过切断分子链形成的可溶组分可能具有十分宽的分子量分布。因此，也易于大量形成可以损害低温定影性能的中分子量成分。

这种粉碎的色调剂粒子还有一个问题：它们有这样低的圆形度以至于有低的转印效率。因为大量的磁性微粒也仍然未覆盖到色调剂的粒子表面上，所以该色调剂势必具有低的流动性和低的均匀可充电性。

另一方面，至于不同于粉碎的色调剂的合成色调剂，不需要熔化捏和步骤可以直接制备色调剂粒子，因此并没有切断在聚合作用时形成的不溶物质（交联的组分）的分子链。因此，它们的优点在于可以获得具有很高的防污损性能的色调剂粒子，但是另一方面，不溶物质势必损害低温定影性能。因此，必须通过控制不溶物质以平衡低温定影性能和高温防污损性能。当磁性微粒不具有充分的疏水

性时，大量的磁性微粒也势必未覆盖到色调剂的粒子表面上，势必使定影性能变差以及引起定影组件的退化。

日本专利申请公开号11-38678公开了非磁性的合成的色调剂粒子，其具有0 - 20%的分子量为1,000,000或更多的组分，和0 - 60%的四氢呋喃不溶物质，两者的总数为1 - 60%。然而，该文献公开了与非磁性的色调剂粒子有关的技术，但是在含有磁性微粒的磁性合成的色调剂粒子方面尚有改进的余地。另外，日本专利号2749234公开了制备磁性色调剂粒子的方法，其中在色调剂粒子中的蜡组分是以纤维状形式存在。在该文献中也公开：将可聚合交联剂加入到含有磁性粒子的单体组合物中，然后在偶氮型聚合引发剂存在的情况下聚合，获得磁性合成的色调剂粒子。日本专利号2749122也公开了用具有特殊活性基团的聚合物处理磁性粒子表面的方法。在该文献中也公开：将可聚合交联剂加入到含有磁性粒子的单体组合物中，然后在偶氮型聚合引发剂存在的情况下聚合，获得磁性合成的色调剂粒子。然而，从这些文献描述的交联剂数量、聚合引发剂的数量和类型以及聚合温度推测：可能大比例地存在由于过量形成四氢呋喃不溶物质或者其以非常弱的状态交联而产生的中分子量组份。因此，在含有大量磁性微粒的磁性色调剂情况下，在定影性能方面存在问题。在通过这些文献公开的方法获得的磁性合成的色调剂粒子中，使用的磁性微粒的疏水性处理也是不够的，在流动性和充电性能方面也存在问题。而且，同时达到显影性能和定影性能也是不够的。

就成像方法而论，作为将静电潜像形成成为可见影像的方法，在本领域已知显影系统例如瀑布显影、磁刷显影和压力显影。也已知另一种方法，其中使用磁性色调剂和使用内部装备有磁铁的旋转套筒，借助于电场引起磁性色调剂飞越感光元件和显影套筒。例如，日本专利申请公开号54-43027公开了一种方法，其中磁性色调剂薄薄地涂敷在装载磁性色调剂的元件上，且可摩擦电地充电，其在磁场作用下可以使静电潜像显影。依据这种方法，在装载磁性色调剂的元件上的磁性色调剂的薄涂层使磁性色调剂能够充分地以摩擦电充电。而且，当在磁力的作用下承载磁性色调剂时，使静电潜像显影。因此，可以防止磁性色调剂蔓延到非图像部分，以便可以避免任何影像模糊发生，且可以获得非常微细影像。就转印效率而论，使用具有均匀电荷量分布的色调剂也带来高的转印效率，但是还需要进一步改进。

球形色调剂粒子被认为具有高的转印效率。关于这种粒子，日本专利申请公

开号61-279864公开了有关色调剂的建议，且规定了色调剂的形状系数SF-1和SF-2。日本专利申请公开号63-235953公开了在机械冲击力的作用下使磁性色调剂制成球形的提议。然而，需要在转印效率方面进一步改进色调剂。

一方面，这种球形色调剂粒子的优点是它们比通过粉碎产生的色调剂粒子有更高的转印效率，但是另一方面，缺点是由于它们是球状，所以通过清洁难以除去它们。而且，因为色调剂粒子如以前状态那样趋向于较小粒径，所以在清洁的时候色调剂粒子可以漏掉，而且它变得更难以通过清洁完全除去转印的残余色调剂。然而，清洁组件的改进可以防止色调剂粒子漏出到不会引起大问题的程度。在具有常规的电晕充电系统的成像方法中，可以形成在实际用途中没有问题的图像。

然而，近年来，从环境保护的观点来看，代替利用通常使用的电晕放电的初次充电和转印方法，盛行使用初次充电（接触充电）和转印方法（接触转印），其中每种都使用与感光元件表面接触的元件，具有低臭氧和低能耗的明显优点。例如，日本专利申请公开号63-149669和2-123385公开了与接触充电方法和接触转印方法有关的方法。在这些方法中，导电的柔性充电辊与感光元件接触，和给导电辊施加电压使感光元件均匀地充电，接着曝光和显影形成色调剂图像。此后，另一个施加电压的导电辊压向感光元件，在此过程中转印介质通过它们两者之间，且将保留在感光元件上的色调剂图像转印到转印介质上，接着通过定影步骤获得定影的复制影像。

然而，在这种接触充电方法和接触转印方法中，仍然有进一步改进的余地。特别指出，在接触充电的情况下，通过将充电元件压向感光元件而使前者与后者的表面保持接触。因此，任何转印的残余色调剂的存在势必会降低在接触充电元件和感光元件两者之间的接触，而势必降低充电性能。在反转显影中，色调剂势必蔓延到非图像部分引起影像模糊。与充电性能有关的色调剂的任何积聚势必使得难以使感光元件均匀地充电，势必引起影像密度减小或者引起粗糙的图像。另外，因为保持充电元件压力接触，势必发生色调剂的熔化粘合。当转印残余色调剂大量存在时，这些趋势看起来更明显。

因而，在接触转印的情况下，转印元件在转印的时候通过转印介质与感光元件接触，由此给色调剂图像施压，届时在感光元件上形成的色调剂图像转印到转印介质上，势必引起部分有失败的转印，这被称作“由转印不良所引起的空白

区”。而且，随着近年来技术发展的趋势，需要更高分辨率和更高精密度的显影系统。为了满足这种需求，色调剂需要具有较小的粒径。然而，随着色调剂被制成具有较小粒径，感光元件上色调剂粒子的吸引力（例如镜面力（mirror force）或者范德华力）可能增加，势必导致转印残余色调剂的增加，势必引起有失败的转印。

因此，在利用接触充电法和接触转印法的成像方法（考虑环境而非常优选）中，寻求产生一种磁性色调剂和成像方法，其具有高的转印性能和优良的充电稳定性，且几乎不会引起色调剂的熔化-粘合。

同时，就具有如上所述的高转印效率的色调剂而论，也提出的一种技术被称为显影-清洁（也叫在显影时清洁）系统或者无清洁器系统，其中显影和清洁是在同一个步骤中进行的。

如日本专利申请公开号5-2287所示，与显影-清洁或者无清洁器系统有关的技术内容集中体现在图像中的正记忆或者负记忆，因为转印的残余色调剂影响图像。然而，近来不断地利用电子照相术，它对于将色调剂图像转印到各种记录介质上来说是必需的。在这种意义上讲，试图进一步适应各种记录介质。

在日本专利申请公开号59-133573、62-203182、63-133179、64-20587、2-302772、5-2289、5-53482和5-61383中已经公开了无清洁器系统的现有技术。然而，这些既没有提到任何所希望的成像方法，也没有提到色调剂是如何构成的。

作为显影系统，其中优选使用显影-清洁系统或者无清洁器系统，在基本上没有清洁装置的常规显影-清洁系统中，认为对感光元件表面与色调剂和色调剂携带元件反复摩擦的系统是所必需的。因此，已经对接触显影系统进行了大量的研究，其中色调剂或者色调剂携带元件与图像承载元件接触。这些是因为为了收集显影设备中的转印残余色调剂，认为对于色调剂或者色调剂携带元件与图像承载元件接触并摩擦这样的系统是有利的。然而，在利用接触显影系统的显影-清洁系统或者无清洁器系统中，长期使用势必引起色调剂的退化、色调剂携带元件表面的退化和感光元件表面的退化或磨损，但是对于运行特性来说没有任何满意的解决办法。因此，按照非接触显影系统，仍试图提供一种显影-清洁系统。

这里，研究一种情况，其中接触显影系统被用于使用显影-清洁系统或无清洁器系统的成像方法中。在使用显影-清洁系统或无清洁器系统的成像方法中，装备一些清洁元件，由此保留在感光元件表面上的转印残余色调剂按照原样与接

触充电元件接触，逐渐粘附或混入接触充电元件。在主要由放电充电机制控制的充电系统的情况下，因为放电能而退化，所以转印残余色调剂也势必粘附到充电元件上。当通常使用的绝缘性色调剂粘附或混入接触充电元件上时，该充电性能势必降低。

在主要由放电充电机制控制的充电系统的情况下，当已经粘附在接触充电元件表面的色调剂层开始具有可以妨碍放电电压的电阻时，被充电的元件的充电性能势必突然降低。另一方面，在主要由直接注入充电机制控制的充电系统的情况下，可以降低被充电的元件的充电性能，其中已经粘附或混合的转印残余色调剂使接触充电元件表面和被充电的元件两者之间接触的可能性降低。

这些被充电元件的均匀充电性能的降低表现为：成影像曝光之后降低静电潜像的对比度和均匀性而势必引起图象密度减小或发生严重的图象模糊。

在使用显影-清洁系统或无清洁器系统的成像方法中，要点是控制感光元件上转印残余色调剂的电荷极性和电荷量，以便在显影步骤中可以稳定地收集转印残余色调剂，且收集的色调剂不能使显影性能变差。因此，由充电性能控制感光元件上转印残余色调剂的电荷极性和电荷量。

以通常可获得的激光束打印机为例具体地描述。在利用施加负极性电压的充电元件、可充负电的感光元件和可充负电的色调剂的反转显影的情况下，在转印步骤中，用可充正电的转印元件将色调剂图像转印到记录介质上。转印残余色调剂的电荷极性因为与记录介质类型（厚度、电阻、介电常数等等不同）和图象区的关系而从正到负变化。然而，即使在转印步骤中转印残余色调剂的极性已经转变到正极，具有负极、用于给可充负电的感光元件充电的充电元件也可以均匀地将电荷极性调整到负极。因此，当反转显影用作显影系统时，仍然带负电荷的转印残余色调剂处于由色调剂显影的亮区电势区。在不通过色调剂显影的暗区电势区，由于显影电场的作用色调剂吸向色调剂携带元件并被收集，而不会保留在具有暗区电势的感光元件上。即，通过同时用充电元件给感光元件充电，控制转印残余色调剂的电荷极性，可以建立显影-清洁系统。

然而，当转印残余色调剂已经粘到或混入该接触充电元件并超过接触充电元件控制色调剂的电荷极性的容量时，它变得难以均匀地调整转印残余色调剂的电荷极性。即使当通过机械力例如摩擦将转印残余色调剂收集在色调剂携带元件上时，转印残余色调剂也可能不利地影响在色调剂携带元件上色调剂的充电性能，

导致显影性能的降低。除非没有均匀地调节它的电荷。

更具体地说，在使用显影-清洁系统或无清洁器系统的成像方法中，当转印残余色调剂通过充电元件时的电荷控制性能以及转印残余色调剂粘到或混入充电元件上的方式都与运行性能和图像质量特性紧密有关。

为了防止不均匀充电影响稳定和均匀的充电，可以用粉末涂覆接触充电元件上的与待充电元件表面接触的表面。在日本专利公开号7-99442中公开了这种情况。

当要充电的元件（感光元件）旋转时，接触充电元件（充电辊）跟随着旋转（差速传动），因此与电晕充电装置例如栅控式电晕器相比较，可以明显地减少引起臭氧产物。然而，充电的原理仍然主要是放电充电机制，像前面提到的辊式充电情况。特别地，为了达到更稳定的充电均匀性，施加由交流电压叠加在直流电压上形成的电压，因此可以更大量地产生由放电所引起的臭氧产物。因此，当长期使用该装置时，势必出现困难例如由于臭氧产物而出现的模糊图像。而且，当应用于无清洁器成像装置时，转印残余色调剂的任何夹杂物使涂覆的粉末难以均匀地粘到充电元件上，从而降低进行均匀充电的效果。

日本专利申请公开号5-150539也公开了：在利用接触充电的成像方法中，色调剂中至少含有图像显影粒子和平均粒径小于图像显影粒子的导电细粒子，以便防止在长时间重复成像的过程中当用清洁工具例如清洁刮板没有完全除去的色调剂粒子或硅石微粒粘到和积聚在充电设备的表面上时可能引起的任何充电障碍。然而，这里使用的接触充电或近程充电应用放电充电机制，其不是直接注入充电机制，且具有上述可归于放电充电的问题。而且，当应用于无清洁器成像装置中时，不考虑当导电细粒子和转印的残余色调剂以比具有清洁结构的装置有较大数量通过充电步骤时产生的任何对充电性能的影响，不考虑在显影步骤中对收集这些大量导电细粒子和转印残余色调剂的影响，以及不考虑使用如此收集的导电细粒子和转印残余色调剂产生的对色调剂的显影性能的影响。而且，当直接注入充电机制应用于接触充电时，不能将需要量的导电细粒子供应给接触充电元件，势必引起由于转印残余色调剂的影响而造成的充电失效。

在近程充电中，由于大量导电细粒子和转印残余色调剂，也难以均匀地给感光元件充电，且因为转印残余色调剂可以遮住图形像的曝光，不能获得转印残余色调剂的均匀图案的效果，而引起图像重像。当在成像过程中瞬间断电或出现卡

纸时，色调剂还可能造成机器内的污染。

在使用显影-清洁系统的成像方法中，当转印残余色调剂通过充电元件时，通过改善电荷控制性能可以改进显影-清洁性能。为此作为一种提议，日本专利申请公开号11-15206公开了利用色调剂的成像方法，该色调剂具有含特殊碳黑和特殊偶氮型铁化合物的色调剂粒子以及具有无机细粉。它也提出：在使用显影-清洁系统的成像方法中，为了通过降低转印残余色调剂的数量改善显影-清洁性能，使用具有优良的转印效率、规定形状因子的色调剂。然而，这里使用的接触充电也应用放电充电机制，其不是直接注入充电机制，且具有上述可归于放电充电的问题。而且，这些提议对避免接触充电元件的充电性能由于转印残余色调剂而降低可以是有效的，但是不能期待对改善充电性能是必定有效的。

另外，在市场上可买到的电子照相打印机中，也可获得设计成显影-清洁系统的成像装置，其中在转印步骤和充电步骤两者之间装备有与感光元件接触的辊式元件，以便可以促进或控制在显影时收集转印残余色调剂的性能。这种成像装置具有良好的显影-清洁性能，且可以大大地减少废弃的色调剂，但是成本高，并且破坏显影-清洁系统由于小型结构所固有的优点。

作为防范措施，日本专利申请公开号10-307456公开了一种成像装置，其中色调剂应用于使用利用直接注入充电机制的显影-清洁系统的成像方法中，该色调剂含有粒径为色调剂粒子或色调剂平均粒径的 $1/2$ 或小于其平均粒径的导电的电荷促进粒子。依据这种建议，可以获得显影-清洁系统的成像装置，其可以大大地减少废弃的色调剂的数量，并对以低成本使装置小型化有利，而且可获得良好的图像，不会引起任何充电失效和遮住或分散任何图像的曝光光线。

日本专利申请公开号10-307421也公开了一种成像装置，其中色调剂应用于使用利用直接注入充电机制的显影-清洁系统的成像方法中，该色调剂含有粒径为色调剂平均粒径的 $1/50$ 到 $1/2$ 的导电粒子，而且使导电的粒子具有转印加速作用。日本专利申请公开号10-307455还公开了：控制导电细粉粒径不大于构成像素中一个像素的尺寸，且控制导电细粉粒径为10纳米到 $50\mu\text{m}$ ，以便达到较好的充电均匀性。

日本专利申请公开号10-307457公开了：考虑到人的视觉感，控制导电细粒子粒径大约为 $5\mu\text{m}$ 或较小，且优选为20纳米到 $5\mu\text{m}$ ，以便使有失效的转印对图像的任何影响在视觉上难以辨认。

日本专利申请公开号10-307458也公开了使用利用直接注入充电机制的显影-清洁系统的成像方法，其中控制导电细粉的粒径不大于色调剂的平均粒径，从而防止在显影时导电细粉阻碍色调剂的功效，或防止显影偏压由导电细粉泄漏，且控制导电细粉的粒径大于 $0.1\mu\text{m}$ ，以排除如下困难：即导电细粉可能埋于图像承载元件中而遮住图像曝光的光线。因此可以实现优良的影像记录。

日本专利申请公开号10-307456公开了一种带有显影-清洁系统的成像装置，其中导电细粉外加到色调剂粒子中，以便在显影步骤中，包含在色调剂粒子中的导电细粉至少在柔性接触充电元件和图像承载元件两者之间的接触区内粘到图像承载元件上，且在转印步骤之后可以保持和承载在图像承载元件上，以便处于它们两者之间，从而获得良好的图像，既不会引起无效充电，也不会遮住图像曝光光线。

然而，在所有这些建议中，在当长期重复地使用该装置时所需要的稳定性能方面，以及当使用小粒径的色调剂粒子以便获得高分辨率时所需要的性能方面尚有进一步改进的余地。

本发明的一个目的是提供一种解决现有技术中存在的问题的磁性色调剂，和利用该磁性色调剂的成像方法。

本发明另一个目的是提供具有良好的定影性能、具有优良的环境稳定性和充电稳定性、且即使长期使用也可以形成高密度和高精密图像的磁性色调剂，以及利用这种磁性色调剂的成像方法。

本发明的又一个目的是提供可以较好地进行显影-清洁系统的成像方法。

本发明的再一个目的是提供可以稳定地获得良好充电性能且通过无清洁器系统能够成像的成像方法。

为了达到上述目的，本发明提供一种磁性色调剂，包括至少含有一种粘合剂树脂、含有磁性氧化铁的磁性材料和脱附剂的磁性色调剂粒子；

该磁性色调剂具有：

重均粒径为 $3\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ ；

在磁场强度为 79.6 kA/m （1,000奥斯特）作用下，磁化强度（饱和磁化强度）为 $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ 到 $50\text{ Am}^2/\text{kg}$ （emu/g）；

平均圆形度为0.970或更大；

重均粒径与数均粒径之比为1.40或更小；

以0.05%到3.00%的释放百分比从磁性色调剂粒子中释出的铁和铁化合物, 和具有3%到60% (按重量计算) 的四氢呋喃(THF)不溶物质的树脂组份。

本发明也提供一种成像方法, 包括:

充电步骤: 通过给与图像承载元件保持接触的充电元件施加电压, 在它们之间形成接触区, 使图像承载元件静电充电;

形成静电潜像步骤: 在图像承载元件的充电表面形成静电潜像;

使静电潜像显影形成色调剂图像的显影步骤: 在保持形成交流电场的显影区, 将磁性色调剂传送到静电潜像; 在承载静电潜像的图像承载元件与表面携带磁性色调剂的色调剂携带元件之间形成显影区, 所述两元件面对面配制且相互间留有预定间距, 在色调剂携带元件表面上以小于所述间距的厚度形成磁性色调剂层; 和

转印步骤: 经由或不经由中间的转印元件将色调剂图像转印到转印材料上;

重复这些步骤形成图像;

其中磁性色调剂包括至少含有一种粘合剂树脂、含有磁性氧化铁磁性材料和脱附剂的磁性色调剂粒子;

该磁性色调剂具有:

重均粒径为 $3\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$;

在磁场强度为 79.6 kA/m (1,000奥斯特) 作用下, 磁化强度 (饱和磁化强度) 为 $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ 到 $50\text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g);

平均圆形度为0.970或更大;

重均粒径与数均粒径之比为1.40或更小;

以0.05%到3.00%的释放百分比从磁性色调剂粒子中释出的铁和铁化合物, 和具有3%到60% (按重量计算) 的四氢呋喃(THF)不溶物质的树脂组份。

图1说明用于本发明实施例中的成像装置的一个例子。

图2表示用于单组份显影的显影组件例子。

图3用示意图说明接触转印元件的一个例子。

图4用示意图说明感光元件的层状结构。

图5用示意图说明用于本发明的感光元件结构的例子。

图6用示意图说明用于实施例33的成像装置的结构。

优选的实施方案的描述

为了解决以前讨论的问题，本发明人注意到磁性色调剂的圆形度、包含在磁性色调剂中的铁和铁化合物的释放百分比、以及树脂的THF不溶物质，且已经发现通过控制这些因素到规定的值，可以获得具有优良的充电稳定性的磁性色调剂，且可以形成高质量的图像，并具有优良的定影性能。因此，已经完成了本发明。

下面将详细地描述本发明。

(1) 磁性色调剂:

首先描述本发明的磁性色调剂。本发明的磁性色调剂(在下文中常常简称“色调剂”)是一种使静电潜像变得可见的磁性色调剂，且其特征具有至少含有一种粘合剂树脂、一种脱附剂和含有磁性氧化铁磁性材料的色调剂粒子，且其重均粒径为3到10 μm ，在79.6 kA/m的磁场强度作用下磁化强度为10到50 Am^2/kg ，平均圆形度为0.970或更大，重均粒径与数均粒径之比为1.40或更小，铁和铁化合物是以0.05到3.00%的释放百分比从磁性色调剂粒子中释出的，树脂组份具有3到60% (按重量计算) 的THF不溶物质。

本发明人进行的广泛研究已经揭示出：当色调剂具有0.970或更大的平均圆形度时，色调剂具有很好的转印性能。这大概是因为在色调剂粒子和感光元件表面之间的接触面积是这样的小以至于降低了色调剂粒子在感光元件上的吸引力，该吸引力可归于镜面力或范德华力。另外，因为色调剂具有高达0.970或更大的平均圆形度，所以磁性色调剂在显影区可以形成均匀的和细的耳形(ears)，且可以进行忠实于潜像的显影，带来图像质量的改进。

本发明的磁性色调剂在其圆形度分布方面优选也可以具有0.99或更大的模态圆形度。具有0.99或更大的模态圆形度的意思是大多数的色调剂粒子具有接近球状的形状。这是优选的，因为上述作用可以是更显著的。因此，使用这种色调剂可以使其转印效率这样高，以致于可以减少转印残余色调剂，因此色调剂可以非常少地存在于充电元件和感光元件之间的压力接触区，因此可以进行稳定的充电，同时可以防止色调剂的熔化-粘合，以便可以大大地防止发生任何失效的图像，正如假设的一样。

在具有接触转印步骤的成像方法(具有引起由转印不良所引起的空白区的倾向)中，更明显地带来这些效果。

在本发明中所提到的平均圆形度被用作一种定量表示色调剂形状的简单方

法。在本发明中，用流动型粒子图像分析器FPIA-1000（Toa Iyou Denshi株式会社制造）测量粒子形状，且按照下列等式（1）对一组具有相应圆周直径为 $3\mu\text{m}$ 或较大的粒子分别地计算圆形度（ C_i ）。正如还可由下列等式（2）表示的，当测量的所有粒子的圆形度的总和除以所有粒子的数量（ m ）时得到的值定义为平均圆形度（ C ）。

等式（1）

$$\text{圆形度}(C_i) = \frac{\text{与粒子图像有相同面积的圆的周长}}{\text{粒子投影图像的周长}}$$

等式（2）

$$\text{平均圆形度}(C) = \sum_{i=1}^m C_i / m$$

模态圆形度是指峰值圆形度，在此圆形度处圆形度频率分布中的频率值是最大值，此时从0.40到1.00以0.01的间隔将0.40到1.00的圆形度分成61个范围，将由此测量的粒子的圆形度分配给与相应圆形度一致的各个划分的范围内。

用于本发明的测量装置“FPIA-1000”使用一种计算方法，其中在计算各个粒子的圆形度，然后计算平均圆形度和模态圆形度时，粒子被分成等分范围，其根据相应圆形度从0.40到1.00以0.010的间隔被分成61个范围，使用中心值和分开的点的频率计算平均圆形度和模态圆形度。在用这种计算方法计算的平均圆形度和模态圆形度的值与用上述计算等式（直接使用各个粒子的圆形度）计算的平均圆形度和模态圆形度的值之间，仅仅存在很小的偶然误差，其达到基本上可以忽略的程度。因此，在本发明中，使用了这种计算方法，其中使用且部分改性了直接使用各个粒子圆形度的计算等式的概念，原因是为了处理数据，例如使计算时间短和运算方程计算简单。

按照如下所示的程序进行测量。

在10毫升的水中，其中已经溶解了大约0.1毫克的表面活性剂，分散了大约5毫克的磁性色调剂，以制备分散体。然后该分散体暴露于超声波（20 kHz，50 W）中5分钟，且使分散体的浓度为5,000到20,000个粒子/ μl ，其中使用上述分析器进行测量确定具有相应圆周直径为 $3\mu\text{m}$ 或更大的粒子组的平均圆形度和模态圆形度。

在本发明中提到的圆形度是说明磁性色调剂粒子的表面不均匀度的指数。当粒子是完整球形时，表示为1.000。表面形状越复杂，圆形度的值越小。

在上述测量中，仅仅对相应圆周直径为 $3\mu\text{m}$ 或更大的粒子组测量圆形度的理由是：在相应圆周直径小于 $3\mu\text{m}$ 的粒子组中包括大量的独立于色调剂粒子存在的外部添加剂的粒子组，其可以影响测量，不能精确判断色调剂粒子的圆形度。

本发明的磁性色调剂其特征在于具有释放百分比为0.05%到3.00%的铁和铁化合物。此释放百分比可以优选为0.05到2.00%，更优选从0.05到1.50%，还更优选从0.05到1.20%，特别优选0.05到0.80%，以及最优选0.05到0.60%。如前所述，本发明的磁性色调剂含有一种含磁性氧化铁磁性材料。因此，铁和铁化合物的释放百分比具体地表示从色调剂粒子中释出的磁性材料的比例。

在本发明的磁性色调剂中铁和铁化合物的释放百分比是用粒子分析器（PT1000, Yokogawa Denki K.K. 制造）测量的值，并根据Japan Hardcopy '97论文，65-68页中描述的原理测量的。具体陈述为：在此分析器中，将精细粒子例如色调剂粒子分别地引入等离子体中，从精细粒子的发射光谱中可知粒子的元素、粒子数和粒径。

在这里，释放百分比是由下列等式定义的值，由于碳原子和铁原子同时发生光发射，这些原子是粘合剂树脂的组成元素。

铁和铁化合物的释放百分比(%) = $100 \times [(\text{只有铁原子的光发射数目}) / (\text{与碳原子同时发射光的铁原子光发射数目} + \text{只有铁原子的光发射数目})]$

这里，对于碳原子和铁原子的同时光发射，在碳原子光发射之后的2.6毫秒内已经发射光的铁原子的光发射被认为是同时发生的光发射，在此之后发射的铁原子的光发射被认为是只有铁原子的光发射。因为在本发明中含有大量的磁性材料，碳原子和铁原子同时发生光发射的事实的意思是色调剂粒子含有磁性材料，换句话说，可以说只有铁原子的光发射意思是从色调剂粒子中释出磁性材料。

具体的测量方法如下：使用含0.1%氧气的氦气，在 23°C 和60%湿度的环境条件下进行测量。作为色调剂试样，在测量中使用通过在相同环境条件下过夜而进行水分调节的试样。在频道1（测量波长：247.860纳米；推荐的值被用作K因数）测量碳原子，而在频道2（测量波长：239.56纳米；3.3764被用作K因数）测量铁原子。这样进行抽样，以便在一次扫描中碳原子的光发射数目为1,000到1,400，然后重复扫描直到碳原子的光发射数目总计为10,000倍或更多，其中用加法计算光发射的数目。这里，以这样一种方法进行抽样测量，以致于在以碳原子的光发射数目作为纵座标而以碳原子电压的立方根作为横坐标绘制的分布图

中，分布图有一个峰而没有谷。然后，根据由此得到的数据，将所有元素的噪音减低级别（noise-cut level）设为1.5V，使用上述计算式计算铁和铁化合物的释放百分比。在后面所给出的实施例以相同的方式进行测量。

在某些情况下，在色调剂粒子中也含有用作电荷控制剂的含铁原子的有机化合物，例如偶氮型铁化合物。然而，这种化合物不能算作是游离铁原子，因为在这种有机化合物中，碳原子也与铁原子同时发光。

本发明人进行的研究已经揭示：铁和铁化合物的释放百分比与它们未覆盖色调剂粒子表面的程度紧密相关，而且释出的磁性材料占3.00%或更小的比例时，可以防止磁性材料未覆盖到色调剂粒子表面上，以及可以提供高的电荷量。铁和铁化合物的释放百分比取决于磁性材料的疏水性、它与树脂的配合性、粒子尺寸分布和处理均匀性。举例来说，当未均匀地表面处理磁性材料时，未充分表面处理的（即强亲水性的）磁性材料势必存在于色调剂粒子表面上，同时可能释出其部分或全部。因此，铁和铁化合物的释放百分比越低，磁性色调剂的电荷量势必越多。

同时，当释放百分比大于上述范围的上限时，在许多点上可能漏电，导致磁性色调剂的电荷量减小。特别是在高温和高湿度的环境条件下这种趋势更显著。同时，具有低的电荷量的磁性色调剂不是优选的，因为它可能大大地引起图像模糊且具有低的转印效率。还有，具有这样高的铁和铁化合物的释放百分比的磁性色调剂可能有稍微差的定影性能。这大概是因为在磁性色调剂粒子的表面上存在比热大的磁性材料，或磁性材料以从磁性色调剂粒子中释出的状态存在，所以热量不能充分地传送到磁性色调剂上。

另一方面，当铁和铁化合物的释放百分比小于0.05%时，它意味着磁性色调剂基本上没有从磁性色调剂粒子中释出。因此，具有这样低的铁和铁化合物的释放百分比的磁性色调剂有高的电荷量。然而，尤其当低温和低湿的环境条件下在许多片材上复制图像时，这种色调剂势必引起图像密度的减小（可归于磁性色调剂的充电），并引起粗糙的图像。假定这是起因于下列原因。

通常，虽然在色调剂携带元件上携带的磁性色调剂没有完全地参与在感光元件上显影，但是在显影之后很快地在色调剂携带元件上还存在一些磁性色调剂。特别是在利用磁性色调剂的跳动显影中，这势必明显地存在，说明没有这样高的转印效率。而且，如前所述，因为具有高圆形度的磁性色调剂在显影区形成均匀

的和细的耳形，所以认为在耳形前端存在的磁性色调剂首先参与显影，在色调剂携带元件表面附近存在的磁性色调剂不会快速地参与显影。

因此，在色调剂携带元件表面附近存在的磁性色调剂可以被充电元件以重复摩擦电而充电，陷于恶性循环，它越来越困难地参与显影。同时，在这种状态下，会损害磁性色调剂的充电均匀性，势必引起粗糙的图像。

现在，当使用铁和铁化合物的释放百分比为0.05%或更多的磁性色调剂时，持续释出的磁性材料或稍微存在于磁性色调剂粒子表面的磁性材料可以使磁性色调剂不引起充电，且同时促进磁性色调剂电荷量的均匀性，以便可以防止产生粗糙的图像。为此，铁和铁化合物的释放百分比可以优选为0.05到3.00%，以便稳定地得到高的电荷量。

本发明的磁性色调剂可以有很高的转印效率，以及可以很少引起图像模糊，这是由于协同作用的结果：可归因于该磁性色调剂可以提供色调剂粒子在形状上的均匀性和均匀的高电荷量。磁性色调剂也可能有较少的散射，因而带来图像质量的改进。而且，甚至当长期使用时，这种磁性色调剂几乎不可能引起选择性显影，而且几乎不可能引起使用前后磁性色调剂物理性能上的差异，还带来运行性能的改进。同时，正如在日本专利申请公开号5-150539和8-22191中公开的：将磁铁矿外加到无定形的磁性色调剂粒子的表面上可以能够防止发生色调剂的充电。然而，在本发明中，将任何磁铁矿外加到平均圆形度为0.970或更大的磁性色调剂中，特别是在高温和高湿度的环境条件下会大大地引起图像模糊，并使充电性能变差。其原因是不清楚的，并假定在磁性色调剂粒子的表面上存在大量的低电阻材料例如磁铁矿，且当使用具有相对平滑的平均圆形度为0.970或更大的色调剂粒子的色调剂时，在混合磁铁矿的时候不能较好地施加剪切力，以致于磁铁矿不能均匀地沉积到色调剂粒子表面上，引起在色调剂粒子本身之间沉积量的差异。

在本发明的成像方法中，磁性色调剂可以优选具有3到10 μm ，更优选4到9 μm 的重均粒径，以便显影细微的潜影点，获得非常高的图像质量。

在重均粒径小于3 μm 的磁性色调剂中，由于转印效率的降低。大量的转印残余色调剂可以继续留在感光元件上，以致于在接触充电步骤中，可以变得难以防止色调剂磨损或熔化—粘合到感光元件上。而且，磁性色调剂总体上有大的表面积，另外有粉末所需的低流动性和搅拌性，使单个磁性色调剂粒子难以均匀地充

电。这势必使影像模糊更严重或使转印性能变差，并势必不仅引起磨损和熔化-粘合，而且引起图像的不均匀性。在磁性色调剂重均粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的情况下，线条图像周围的斑点势必在字符和线条图像中发生，使得难以获得高分辨率。而且，因为装置有高分辨率，所以大小为 $10\mu\text{m}$ 或更大的这种色调剂势必使单个点的复制变差。

本发明的磁性色调剂的重均粒径与数均粒径之比($D4/D1$)可以优选为1.40或较少，更优选为1.35或较少。重均粒径与数均粒径之比大于1.40意味着大量的细粉粒子和粗粉粒子存在于色调剂中，且不是优选的，因为选择性显影可能势必存在，以及可能产生宽的电荷量分布。

另一方面，重均粒径与数均粒径之比为1.40或较少，特别是1.35或较少的磁性色调剂，在显影区可以很均匀地增加耳形，能够形成很好的点可再现性的图像，其原因是色调剂的形状系数和粒子尺寸分布的协同作用，其中该磁性色调剂的平均圆形度为0.970或更大，粒子尺寸分布为具有均匀的粒径。

当使用作为制备磁性色调剂的优选方法的悬浮聚合制备本发明的磁性色调剂粒子时，通过控制磁性材料表面处理的均匀性、疏水性、磁性材料量和粒化条件（例如分散剂的类型、粒化方法和粒化时间）可以控制磁性色调剂的粒子尺寸分布($D4/D1$)。

这里，用Coulter计数器（型号为TA-II）或Coulter Multisizer（Coulter Electronics, Inc. 制造）可以测量磁性色调剂的平均粒径和粒子尺寸分布。在本发明中，使用Coulter Multisizer（Coulter Electronics, Inc. 制造）。将输出数量分布和体积分布的接口（Nikkaki株式会社制造）与个人电脑PC9801（NEC制造）连接。使用一级的氯化钠制备1% NaCl的水溶液作为电解溶液。例如，可以使用ISOTON R-II（可以从Coulter Scientific Japan Co. 获得）。

例如，将作为分散剂的0.1-5毫升表面活性剂（优选烷基苯磺酸盐）加入到100-150毫升的上述电解水溶液中，然后再加入2-20毫克要测量的试样，以进行测量。在超声波分散机器中将已经悬浮样品的电解溶液分散大约1-3分钟。用上述Coulter Multisizer，使用 $100\mu\text{m}$ 的小孔作为它的小孔，测量粒径不小于 $2\mu\text{m}$ 的色调剂粒子的体积和数量来计算体积分布和数量分布。然后，根据体积分布确定基于体积的重均粒径($D4$)，和根据数量分布确定基于数量的长度-平均粒径，即数均粒径($D1$)。在后面举出的实施例，也是按相同的方法测量磁性色



调剂的平均粒径。

也可以通过粉碎制备本发明的磁性色调剂。当通过粉碎制备它时，可以使用任何已知的方法。例如，用混合器例如Henschel混合器或球磨机充分地混合磁性色调剂必需的组分，例如粘合剂树脂、磁性材料、脱附剂、电荷控制剂和选择性的着色剂、及其他添加剂，此后用热捏和机例如热辊、捏和机或挤压机熔化-捏和得到的混合物，然后使所得到的捏和产物冷却固化，接着粉碎、分级和选择性地表面处理而获得色调剂粒子。可以按次序首先进行分级和表面处理的任何一种。在分级步骤中，考虑到生产效率的改进，可以优选使用多组成部分的分级器。

可以用任何利用已知的粉碎机例如机械冲击型或喷气式粉碎机进行粉碎步骤。为了获得具有本发明特定圆形度的磁性色调剂，优选进一步加热进行粉碎或辅以机械击打。例如，也可用热水浴法，其中将细微地粉化（并选择性地分级）的磁性色调剂粒子分散在热水中，和另一种方法是磁性色调剂粒子通过热空气流。

作为施加机械冲击力的方法，例如，可利用的是利用机械冲击型粉碎机例如Kryptron系统（Kawasaki重工业有限公司制造）、或涡轮研磨机（Turbo Kogyo株式会社制造）的方法，和另一种方法：其中利用高速转动叶片的离心力，使磁性色调剂粒子压在外壳的内壁上，用力例如压缩力或摩擦力对磁性色调剂粒子施加机械击打，举例的装置例如机械熔合系统（Hosokawa Mikuron株式会社制造）或混成系统（Nara Kikai Seisakusho制造）。

当使用这种机械冲击法时，从防止结块和生产率观点来看，优选热机械击打，其中在磁性色调剂粒子的玻璃化转变温度（ T_g ）左右的温度作为处理温度下加热。更优选地可以在磁性色调剂粒子的玻璃化转变温度（ T_g ）的 $\pm 5^\circ\text{C}$ 内的温度下施加热量，其对改进转印效率有效。

当通过粉碎制备本发明的磁性色调剂粒子时，作为使用的粘合剂树脂，它可以包括聚苯乙烯，苯乙烯衍生物的均聚物例如聚乙烯基甲苯；苯乙烯共聚物例如苯乙烯-丙烯共聚物，苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物，苯乙烯-乙烯基共聚物，苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物，苯乙烯-甲基乙烯基醚共聚物，

苯乙烯-乙基乙烯基醚共聚物, 苯乙烯-甲基乙烯基酮共聚物, 苯乙烯-丁二烯共聚物, 苯乙烯-异戊二烯共聚物, 苯乙烯-马来酸共聚物和苯乙烯-马来酸酯共聚物; 和聚甲基丙烯酸甲酯, 聚甲基丙烯酸丁酯, 聚醋酸乙烯酯, 聚乙烯, 聚丙烯, 聚乙烯醇缩丁醛, 聚硅氧烷树脂, 聚酯树脂, 聚酰胺树脂, 环氧树脂, 聚丙烯酸树脂, 松香, 改性松香, 萜烯树脂, 酚醛树脂, 脂族或脂环烃树脂, 芳族石油树脂, 石蜡和巴西棕榈蜡。可以单独地或以混合物的形式使用这些的任何一种。特别是, 考虑到显影性能和定影性能, 优选苯乙烯共聚物和聚酯树脂。

磁性色调剂可以优选有 40°C - 80°C , 更优选 45°C - 70°C 的玻璃化转变温度(T_g)。如果它有低于 40°C 的 T_g , 那么磁性色调剂可能有低的贮存稳定性。如果它有高于 80°C 的 T_g , 那么它可能有低的定影性能。例如, 可以用非常精确的、内部热输入补偿型的差示扫描量热计例如DSC-7 (Perkin-Elmer公司制造) 测量磁性色调剂的玻璃化转变温度。按照ASTM D3418-8进行测量。在本发明中, 试样的温度一旦升到先前的记载, 此后快速地下降。在 30 - 200°C 的温度范围内以 10°C /分钟的加热速度再一次升温, 并使用在升温过程中测量的DSC曲线。

也可以用下列方法制备本发明的磁性色调剂粒子: 日本专利公开号56-13945中公开的方法, 其中利用轮盘或多流体喷头在空气中雾化熔融混合物, 获得球形色调剂粒子; 分散聚合方法, 其中使用能够溶解可聚合的单体而不能溶解所得到的聚合物的含水有机溶剂直接制备色调剂粒子; 和乳液聚合方法, 以无皂聚合作为代表, 其中在水溶性的极性聚合引发剂存在的情况下通过直接聚合可聚合的单体制备色调剂粒子。

可以通过如前所述的粉碎法制备本发明的磁性色调剂。然而, 通过这种粉碎得到的磁性色调剂粒子通常具有无定形的形状, 因此必须进行一些机械和热处理或一些特殊的处理, 以便获得平均圆形成度为 0.970 或更大的物理性能, 这对于本发明的磁性色调剂来说是重要的必要条件, 由此导致相应低的生产率。

在本发明中, 可以优选通过悬浮聚合(法)制备磁性色调剂粒子。在此悬浮聚合(法)中, 可聚合单体和磁性微粒, 以及选择性的聚合引发剂、交联剂、电荷控制剂及其他添加剂均匀地溶解或分散形成可聚合的单体组合物, 此后利用适当的搅拌器将这些可聚合单体组合物分散在含分散体稳定剂的连续相(例如水相)中, 同时进行聚合作用而获得具有所需粒径的磁性色调剂粒子。在通过此悬浮聚合(法)得到的磁性色调剂粒子(在下文中称为“合成的磁性色调剂粒子”)中, 单个



的色调剂粒子以大体上为球形保持均匀，因此可以容易地获得满足物理性能要求的磁性色调剂：平均圆形度为0.970或更大和模态圆形度为0.99或更大，这对本发明来说是必不可少的。而且，这种磁性色调剂还可以具有相对均匀的电荷量分布，因此具有高的转印性能。

然而，当通常的磁性微粒掺入合成的磁性色调剂粒子中时，在磁性色调剂粒子表面上存在大量的磁性微粒，降低了磁性色调剂粒子的充电性能。另外，当制备合成的磁性色调剂粒子时，由于在磁性微粒和水之间产生强烈的相互作用，难以获得平均圆形度为0.970或更大的磁性色调剂粒子，而且获得的磁性色调剂可能有宽的粒子尺寸分布。假定这是由于下列事实：（1）磁性微粒通常是亲水性的，因此势必存在于磁性色调剂的粒子表面上，和（2）当搅拌含水介质时磁性微粒无序地移动，而由单体组成的悬浮粒子的表面相应地拖动到那边，以致于它们的形状扭曲，难以变圆。为了解决这个问题，重要的是改变磁性微粒具有的表面性质。

对于在合成的磁性色调剂中使用的磁性微粒的表面改性，提出了大量的建议。如上所述，日本专利申请公开号59-200254、59-200256、59-200257和59-224102公开了用各种类型的硅烷偶联剂处理磁性微粒的工艺方法。日本专利申请公开号63-250660公开了用硅烷偶联剂处理含硅元素的磁性微粒的技术。这种处理使磁性微粒在一定程度上能够防止释出。然而，存在的问题是难以使磁性微粒表面有均匀的疏水性。因此，很难避免磁性微粒的相互凝聚，且磁性微粒不具备疏水性，以致磁性微粒势必有低的分散性和宽的粒子尺寸分布。

作为使用疏水性磁性细离子氧化物粒子的一个例子，在日本专利申请公开号54-84731中公开提出一种磁性色调剂，其含有用烷基三烷氧基硅烷处理的磁性细离子氧化物粒子。加入这种磁性细离子氧化物粒子的确会带来磁性色调剂的电子照相性能的改进。然而，磁性细离子氧化物粒子本来有小的表面活性，在处理阶段势必引起粒子聚结，势必产生不均匀的疏水性。使用粒径小的磁性颗粒也使它更难以均匀处理。因此，用于在本发明中还必须对它们进行进一步改进。另外，虽然当使用大量的处理剂或使用非常粘的处理剂以便改善这种磁性粒子的包封时，的确可以产生较高的疏水性，但是粒子彼此易于聚结，相反地势必有低的分散性。

使用这种磁性微粒制备的磁性色调剂易于不均匀地摩擦充电，势必引起图象

模糊，而且势必有低的转印性能。

因此，在利用常规表面处理的磁性微粒合成的磁性色调剂中，不一定同时达到疏水性和分散性。即使这种合成的磁性色调剂用于本发明的成像方法中（具有接触充电步骤），也难以稳定地获得非常微细的图像。

因此，对于用于本发明磁性色调剂中的磁性微粒来说，优选使用偶联剂均匀地进行疏水处理。当对磁性微粒的表面进行疏水性处理时，非常优选使用在分散磁性微粒以便其具有初级粒径和使偶联剂水解的同时在含水介质中进行表面处理的方法。这种疏水性处理方法与在气相中进行的任何处理相比可以较少引起磁性微粒的相互凝聚。由于疏水性处理的结果，电荷排斥力在磁性微粒本身之间起作用，以致于基本上是对初级粒子状态的磁性微粒进行表面处理。

当在含水介质中水解偶联剂的同时表面处理磁性微粒的方法不需要使用任何可以产生气体的偶联剂，例如氯硅烷和硅氯烷，而且能够使用在气相中易于引起磁性微粒相互凝聚并经常使它难以进行好的处理的非常粘的偶联剂。因此，可获得疏水性处理的显著效果。

例如，在本发明的磁性微粒的表面处理中可使用的偶联剂可以包括：硅烷偶联剂和钛偶联剂。优选使用的是由通式（I）表示的那些硅烷偶联剂。



其中R代表烷氧基；m代表1-3的整数；Y代表烃基例如烷基、乙烯基、缩水甘油氧基或甲基丙烯酸基；和n代表1-3的整数；条件是m + n = 4。

例如，由通式（I）表示的硅烷偶联剂可以包括：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三（β-甲氧基乙氧基）硅烷、β-（3,4-环氧基环己基）乙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-异丁烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、羟基丙基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷和正十八烷基三甲氧基硅烷。

这些当中，可以更优选使用由通式（II）表示的烷基三烷氧基硅烷偶联剂。





其中p代表2-20的整数, 和q代表1-3的整数。

在上述通式中, 如果p小于2, 那么尽管可以容易进行疏水性处理, 但是难以提供足够的疏水性, 难以控制磁性微粒从磁性色调剂粒子中剥离或释出。如果p大于20, 那么尽管疏水性可以是充分的, 但是磁性微粒会大大地彼此聚结, 使磁性微粒难以充分地分散在磁性色调剂中, 势必引起图象模糊和降低转印性能。

如果q大于3, 那么硅烷偶联剂可能有低的反应性, 使磁性微粒难以产生足够的疏水性。使用烷基三烷氧基硅烷偶联剂是特别有利的, 其中通式中的p代表2-20的整数(且优选3-15的整数), 而q代表1-3的整数(且优选1或2的整数)。在处理时, 可以使用基于100重量份的磁性微粒, 数量为0.05-20重量份, 优选0.1-10重量份的硅烷偶联剂。可以优选根据磁性微粒的表面积和偶联剂的反应性调节这种处理剂的数量。

对于在含水介质中用偶联剂处理磁性微粒来进行表面处理, 有效的方法是在含水介质中搅拌适量加入的磁性微粒和偶联剂两者。例如, 可以利用具有搅拌桨叶的混合机搅拌它们, 和可以充分地搅拌, 以致于磁性微粒在含水介质中逐渐成为初级粒子。

本文中, 含水介质是一种主要由水组成的介质。具体地说, 含水介质可以是水本身, 还可以包括在水中加入少量表面活性剂制备的那些含水介质, 在水中加入pH调节剂制备的那些含水介质, 以及在水中加入有机溶剂制备的那些含水介质。表面活性剂可以优选包括非离子表面活性剂例如聚乙烯醇。可以加入基于水重量的数量为0.1到5%(重量)的表面活性剂。pH调节剂可以包括无机酸例如盐酸。有机溶剂可以包括醇。

在如此获得的磁性材料中, 没有看到磁性微粒的附聚, 且单个粒子的表面已经均匀地进行了疏水性处理。因此, 当磁性色调剂粒子用作合成的磁性色调剂粒子的材料时, 可以具有良好的均匀性。

在本发明的磁性色调剂中用作磁性材料的磁性微粒主要由氧化铁例如四氧化三铁或 γ -氧化铁组成。其可以含有一些元素例如磷、钴、镍、铜、镁、锰、铝和硅, 它们可以单独地或两种或多种类型组合使用。

具有这些磁性微粒的磁性材料可以优选具有2-30 m^2/g 、特别是3-28 m^2/g 的BET比表面积(用氮气吸收来测量), 且可以优选具有5-7的莫氏硬度。就这种磁性微粒的形状来说, 它们可以是多面体的、八面体的、六面体的、球状的、针状的或

薄片状的。优选多面体的、八面体的、六面体的或球状的磁性微粒，其优选较少具有各向异性，以便改善图象密度。通过SEM（扫描电子显微镜术）等等可以确定这种磁性微粒的形状。

该磁性微粒可以优选具有 $0.05-0.40\mu\text{m}$ ，更优选 $0.10-0.30\mu\text{m}$ 的体积-平均粒径。

如果磁性微粒具有小于 $0.05\mu\text{m}$ 的体积-平均粒径，那么它们可能有低度黑色，当用作黑白色调剂的着色剂时，可以提供低着色能力，而且复合氧化物粒子可能彼此强烈地团聚，导致低的分散性。同时，这种磁性微粒难以均匀地表面处理，势必增大铁和铁化合物的释放百分比。另外，如果磁性微粒具有小于 $0.05\mu\text{m}$ 的体积-平均粒径，那么磁性材料本身可能具有强微红色彩，以致于所得图像也势必以红黑色形成。导致低的图像质量级别。

另一方面，如果磁性微粒具有大于 $0.40\mu\text{m}$ 的体积-平均粒径，那么它们可能像普通着色剂的情况一样具有不够的着色能力。另外，特别是当用作具有小粒子的磁性色调剂的着色剂时，难以将磁性微粒均匀地分散在单个磁性色调剂粒子中，势必导致低的分散性，有时也导致磁性色调剂的运行性能差，这是不希望的。

可以用透射电子显微镜测量磁性材料（磁性微粒）的体积-平均粒径。具体地说，将待观察的色调剂粒子充分分散在环氧树脂中，接着在温度为 40°C 的环境条件下固化2天，获得固化制品，然后利用切片机将样品切片，在使用透射电子显微镜（TEM）拍摄的放大10,000-40,000倍的照片的可视区，测量100个磁性微粒的粒径。然后，在与磁性微粒的投影面积有相同面积的相应直径的圆的基础上计算体积-平均粒径。后面所给出的实施例也按照相同的方式进行测量。

在本发明中，除了磁性微粒外，也可以组合使用其它的着色剂。组合使用的其它着色剂可以包括磁性或无磁性的无机化合物，以及已知的染料和颜料。具体地说，例如，它可以包括铁磁性金属粒子例如钴和镍，或任何这些金属中加入元素例如铬、锰、铜、锌、铝和/或稀土元素的合金，和赤铁矿粒子、钛黑、苯胺黑染料或颜料、碳黑和酞菁。这些也可以在粒子表面处理之后使用。

用于本发明的磁性微粒可以优选有35或更小的体积-平均变化系数。体积-平均变化系数大于35意味着磁性微粒有宽的粒子尺寸分布。使用这种磁性微粒可以降低当按照如上所述处理磁性微粒时需要的均匀性，以及它们在色调剂粒子中势必有低的分散性。而且，在粒化的时候，它们的使用可以使磁性微粒难以均匀地

进入色调剂粒子的每个粒子中，势必引起在单个色调剂粒子之间磁性微粒的含量有大的差异，这是不希望的。顺便说一下，在本发明中，体积-平均变化系数被定义为按照下列等式(3)得到的值

等式(3)

体积-平均变化系数=

磁性微粒的粒子尺寸分布的标准偏差/磁性微粒的体积-平均粒径 × 100

用于本发明的磁性材料(磁性微粒)可以优选有35-95%，更优选40-95%的疏水性。根据处理磁性微粒表面的试剂的类型和数量，任意地改变疏水性。疏水性说明磁性微粒的疏水程度，而有低疏水性的磁性微粒意味着高的亲水性。因此，当使用低疏水性的磁性微粒时，在优选使用的悬浮聚合(法)中，当制备本发明的磁性色调剂时，在粒化过程中，磁性微粒可以迁移到含水介质中，以致它们可能有宽的粒子尺寸分布，也使得磁性色调剂粒子有低的平均圆形度。发生这些可能是因为没有充分疏水性处理的磁性微粒势必不能覆盖磁性色调剂粒子表面。同时，低疏水性的一些可以使铁和铁化合物的释放百分比较高，这是不希望的。另一方面，对于疏水性高于95%的那些来说，必须大量使用处理磁性微粒表面的试剂，且处于这种状态时，磁性微粒易于聚结，势必破坏处理的均匀性。

在本发明中的疏水性是按照下列方法测量的值。按甲醇滴定法来测量磁性微粒的疏水性。甲醇滴定法是一种试验方法，通过它确定表面进行疏水性处理的磁性微粒的疏水性。按照下列方式使用甲醇测量疏水性。在体积为250毫升的烧杯中，加入50毫升水，再加入0.1克的磁性微粒。其后，在获得的液体中，逐渐地加入甲醇进行滴定。本文中，从液体的底部加入甲醇，同时轻轻地搅拌。当在液面上不再看到磁性微粒的任何悬浮物时，判断磁性微粒的沉淀结束，且疏水性以沉淀已经达到终点时甲醇的体积百分数和甲醇在它的含水混合物中的体积百分数表示。在后面所给出的实施例中也以相同的方式测量疏水性。

用于本发明磁性色调剂的磁性材料(磁性微粒)的量可以优选为10-200重量份(基于100重量份的粘合剂树脂)。它的使用量可以更优选为20-180重量份。如果它小于10重量份，那么磁性色调剂可能有低着色能力，必然引起图象模糊。另一方面，如果它大于200重量份，那么由于强磁力作用而在色调剂携带元件上可能有磁性色调剂，以致于有低的显影性能，或者磁性微粒不仅难以均匀地分散

在单个磁性色调剂粒子中，而且磁性色调剂可能有低的定影性能。

可以用热分析仪TGA7（Perkin-Elmer公司制造）测量磁性材料在磁性色调剂中的含量。作为一种测量方法，在氮气气氛中，以25℃/分钟的加热速度将磁性色调剂从常温加热到900℃。在从100到750℃过程中的重量损失被认为是由于从磁性色调剂中除去磁性材料所获得的组份重量，而残留重量被认为是磁性材料重量。

用于本发明磁性色调剂的磁性材料（例如在磁铁矿情况下）是用下列方式制备。将1当量或一当量以上（相对于铁组份）的碱例如氢氧化钠加入到亚铁盐溶液中，制备含氢氧化亚铁的水溶液。当pH保持在pH 7或以上（优选pH为8到14）时，将空气吹入这样制备的水溶液中，使氢氧化亚铁进行氧化反应，同时将水溶液加热到70℃或以上，首先形成作为磁性细氧化铁粒子核的晶种。

其次，将含大约一当量（基于以前加入的碱量）硫酸亚铁的水溶液加入到含晶种的浆状液体中。继续氢氧化亚铁的反应，同时液体该pH保持在6到14，且吹入空气，使磁性精细氧化铁粒子在作为核的晶种周围生长。随着氧化反应的进行，液体的pH转变到酸性的一侧，但是该液体的pH优选不小于6。在氧化反应结束时，调节pH，并充分地搅拌该液体，以致于磁性精细氧化铁粒子变为初级粒子。然后，加入偶联剂，充分地混合并搅拌获得的混合物，接着过滤、干燥，然后光分解获得已经疏水性处理的磁性细氧化铁粒子粉末。另外，在完成氧化反应，接着洗涤和过滤之后，获得的磁性精细氧化铁粒子不需要干燥可以再一次分散在不同的含水介质中，其后可以调节再一次形成的分散体的pH，其中可以加入硅烷偶联剂，同时充分搅拌进行偶合处理。

作为亚铁盐，可以使用在硫酸法制造钛中通常形成的作为副产品的硫酸铁，或由于钢板表面冲洗形成的作为副产品的硫酸铁，而且也可以使用氯化铁。在水溶液方法制备磁性精细氧化铁粒子的过程中，考虑到在反应时防止粘度增加，和由于硫酸铁的溶解度，通常使用的铁浓度为0.5到2摩尔/升。通常，硫酸铁的浓度越低，产物的粒度势必越细。在反应中，空气越多和反应温度越低，势必形成的粒子越细。

使用具有用这种方法制备的疏水性磁性材料的磁性色调剂可以获得稳定的色调剂充电性能，并获得高的转印效率，以及高的图像质量和高稳定性。

本发明的磁性色调剂可以优选为在79.6 kA/m（1,000奥斯特）的磁场强度作

用下磁化强度为10到50 Am^2/kg (emu/g) 的磁性色调剂。即，在显影组件中提供磁力产生设备，因此不仅可以防止磁性色调剂渗漏，和磁性色调剂可以在传送性能或搅拌性能方面有改进，而且该磁力产生设备（使磁力作用于色调剂携带元件上）有助于进一步改进转印残余色调剂收集性能，以及容易防止磁性色调剂散射，以便磁性色调剂可以在显影区形成耳形。然而，如果在79.6 kA/m 的磁场强度作用下，磁性色调剂的磁化强度低于10 Am^2/kg ，那么不能获得上述效果，且当磁力作用于色调剂携带元件上时，磁性色调剂不能稳定地形成耳形，势必引起图像失效例如图像模糊和不均匀图像密度，和转印残余色调剂的收集失效，其可归因于对磁性色调剂的充电不均匀。另一方面，如果在79.6 kA/m 的磁场强度的作用下，磁性色调剂的磁化强度高于50 Am^2/kg ，那么由于磁性附聚磁性色调剂可能有低的流动性，引起显影性能的降低，且易于损害磁性色调剂，势必引起它的退化。同时，由于磁性色调剂的磁性附聚，色调剂可能有差的运行性能。同时，它的转印性能还可能降低，留下大量的转印残余色调剂，这是不希望的。

根据含有磁性材料的数量和磁性材料的饱和磁化强度的大小，可任意地改变磁性色调剂的磁化强度（饱和磁化强度）。

在796 kA/m 的磁场强度的作用下，磁性材料也可以优选具有30到120 Am^2/kg 的饱和磁化强度。

在本发明中，在25℃室温下，用振动型磁力计VSM P-1-10（Toei Kogyo株式会社制造）测量在79.6 kA/m 的外部磁场的作用下磁性色调剂的磁化强度（饱和磁化强度）。至于磁性材料的磁性能，也可以用振动型磁力计VSM P-1-10（Toei Kogyo株式会社制造）在25℃室温下测量在796 kA/m 的外部磁场的作用下磁性色调剂的磁化强度（饱和磁化强度）。

为了改善定影性能，本发明的磁性色调剂含有脱附剂，其含量可以优选为1到30%（按重量计算，基于粘合剂树脂的重量）。该含量可以更优选为3到25%（按重量计算）。如果脱附剂含量小于1%（按重量计算），那么加入脱附剂的效果会降低，而且控制污损的效果也会降低。另一方面，如果它的含量大于30%（按重量计算），那么磁性色调剂会有低的长期存放稳定性，造成脱附剂和磁性材料在色调剂材料中低的分散性，引起磁性色调剂流动性的降低和图像特性的降低。在高温和高湿度的环境条件下，脱附剂组分也会渗出，降低运行性能。大量的作为脱附剂的蜡外壳也势必使磁性色调剂粒子的形状扭曲。

通常，借助于能量例如热量和/或压力，将转印到转印材料上的磁性色调剂图像定影在转印材料上，这样获得半永久性的图像。本文中，通常是广泛地使用热辊定影。如前所述，使用重均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或较小的磁性色调剂可以获得非常高度微细的影像。然而，当使用转印材料例如纸时，具有这种小粒径的磁性色调剂粒子会进入纸纤维的缝隙中，以致相应地较少接收来源于热定影辊的热量，会引起低温污损。然而，在本发明的磁性色调剂中，如前所述掺入适量的脱附剂和控制铁和铁化合物的释放百分比，因此可以同时获得高的图像质量和定影性能。

在本发明的磁性色调剂中可使用的脱附剂可以包括石油蜡及其衍生物例如石蜡、微晶蜡和矿脂、褐煤蜡及其衍生物、费-托合成法获得的烃蜡及其衍生物、以聚乙烯蜡为代表的聚烯烃蜡及其衍生物、以及天然蜡例如巴西棕榈蜡和小烛树蜡及其衍生物。该衍生物包括氧化物、与乙烯系单体的嵌段共聚物、和接枝改性的产物。也可使用的是高级脂族醇、脂肪酸例如硬脂酸和棕榈酸、或它们的化合物、酰胺蜡、酯蜡、酮、硬化的蓖麻油及其衍生物、植物蜡和动物蜡。

这些脱附剂组分当中，优选在40到110℃具有吸热峰（用差示热分析测量）的那些脱附剂。更具体地说，在用差示扫描量热计测量的DSC曲线中，在升温的时候最大吸热峰在40到110℃的温度范围之内的那些脱附剂是优选的。更优选最大值吸热峰在45到90℃的温度范围之内的那些脱附剂。最大值吸热峰在上述温度范围之内的那些组份极大地有助于低温定影，而且有效地显示出脱附性。如果最大值吸热峰是在低于40℃的温度处，那么该脱附剂组份可能有弱的自身内聚力，导致低的高温防污损性能。在高温和高湿的环境条件下，脱附剂也会渗出，引起磁性色调剂的电荷量减少，从而降低运行性能。另一方面，如果最大值吸热峰是在高于110℃的温度处，那么定影温度可以变得较高，会引起低温污损。同时，在当通过聚合作用在含水介质中进行粒化和聚合作用直接获得磁性色调剂时的情况下，可能发生不希望的问题，以致于如果吸热峰在高温处，在粒化过程中脱附剂会沉淀。

按照ASTM D3418-8测量脱附剂的吸热峰和最大吸热峰温度。例如，使用Perkin-Elmer公司制造的DSC-7测量。以铜和锌的熔点为基础修正在该装置检测部分的温度，并以铜的熔化热为基础修正热量。将样品装入铝制锅中，并将空锅设为对照物，进行测量。当样品一旦加热到200℃时，快速地冷却，除去热历史之后，然后再一次以10℃/分钟的加热速度从30℃温度加热到200℃的温度，使



用这样测量的DSC曲线。在后面给出的实施例中也用相同的方式进行测量。

在用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量THF可溶性物质的分子量分布中, 本发明的磁性色调剂具有分子量大约为5,000到50,000, 更优选大约为8,000到40,000的主峰的峰值。如果峰值是在分子量小于5,000处, 色调剂可能有低的贮存稳定性, 或当在很多纸张上打印时色调剂会退化。另一方面, 如果峰值是在分子量大于50,000处, 色调剂可能有低的低温定影性能, 且由于在单体聚合作用过程中液滴粘度的突然增加, 它会变得难以将色调剂的平均圆形度控制到0.970或以上。

按照下列方式用GPC可以测量可溶于THF中的树脂组份的分子量。

用孔径为0.2 μm 的耐溶剂膜滤器过滤由下列方法制备的溶液而获得试样溶液, 然后在如下所述条件下测量该溶液, 其中该方法是在室温下将磁性色调剂溶解在THF中静止24小时。为了制备样品, 控制THF的数量, 以便可溶于THF的组份的浓度为0.4到0.6% (按重量计算)。

装置: 高速GPC HLC8120 GPC (Toso有限公司制造)

柱: 七个柱的组合, Shodex KF-801、802、803、804、805、806和807 (可以从Showa Denko株式会社中获得)

洗脱液: THF

流速: 1.0毫升/分钟。

炉子温度: 40.0°C

注入的试样数量: 0.10毫升

为了计算样品的分子量, 使用分子量校准曲线。该曲线是使用标准聚苯乙烯树脂 (可以从Toso有限公司中获得, TSK标准聚苯乙烯F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500) 制备的。

在本发明中, 磁性色调剂的树脂组份有四氢呋喃 (THF) - 不溶物质, 基于树脂组份的重量, 其含量可以为3-60% (按重量计算), 优选为5到50% (按重量计算)。如果THF不溶物质含量小于3% (按重量计算), 那么高温污损就会发生, 会导致不好的定影性能。色调剂本身也会有低强度, 且在高温和高湿的环境条件下, 色调剂会有低的长期运行性能。另外, 在通过悬浮聚合(法) (其是制备本发明的磁性色调剂的优选方法) 制备磁性色调剂粒子的情况下, 在聚合作用的过程中液滴的粘度会较少的增加, 会引起磁性微粒的附聚或脱附剂以液滴形式定位



化，因此会引起磁性微粒或脱附剂在色调剂粒子中定位化，这是不希望的。另一方面，如果THF不溶物质含量大于60%（按重量计算），那么在定影的时候，脱附剂可以阻止渗出，而且色调剂粒子本身会变硬，造成不能保证良好的低温定影性能。

当磁性色调剂有0.05-3.00%的铁和铁化合物的释放百分比，和THF不溶物质的含量为3到60%（按重量计算）时，在定影性能和运行性能方面极大地改进了磁性色调剂。如上所述，假定这是下面两个特征的协同作用，一个特征是：通过将铁和铁化合物的释放百分比控制为0.05-3.00%而改进了显影性能和定影性能，而另一个特征是：通过将色调剂的树脂组份的THF不溶物质含量控制为3-60%（按重量计算）而改进了定影性能和运行性能。

按照下列方式测量磁性色调剂的树脂组份的THF不溶物质。

精确称取1克磁性色调剂或磁性色调剂粒子，然后将其装入滤纸筒，并使用200毫升THF经过索格利特提取器提取20小时。此后，取出滤纸筒，然后在40℃下真空干燥20小时测量残余物的重量。按照下列等式（4）计算THF不溶物质含量。色调剂的树脂组份是指从色调剂除去磁性材料、电荷控制试剂、脱附剂组份、外部添加剂和颜料后获得的组份。在测量THF不溶物质时，考虑到这些物质是否溶解于或不溶解于THF，所以以树脂组份为基础计算THF不溶物质。

等式（4）

$$\text{THF不溶物质}(\%) = [(W_2 - W_3) / (W_1 - W_3 - W_4)] \times 100$$

（其中 W_1 表示色调剂的重量； W_2 表示残余物的重量； W_3 表示色调剂的树脂组份以外的不溶解于THF中的组分重量；和 W_4 表示色调剂的树脂组份以外的可溶解于THF中的组分重量）

在通过粉碎制备磁性色调剂粒子的情况下，根据粘合剂树脂的类型和捏和条件，可任意地改变色调剂的分子量和色调剂的树脂组份的THF不溶物质。在通过聚合作用制备的情况下，根据使用的引发剂和交联剂的类型，和与它们的数量等等的组合，也可任意地改变它们。使用链转移剂也可调节THF不溶物质的含量。

本发明的磁性色调剂也可以与电荷控制剂混合来稳定电荷特性。可以将任何已知的电荷控制剂用作电荷控制剂。特别是，优选具有高的充电速度和能够保持持续稳定的电荷量的电荷控制剂。在通过聚合作用直接制备磁性色调剂粒子的情况下，优选使用具有低的聚合抑制作用和无任何物质溶解到水分散介质中的电荷。

控制剂。作为具体的化合物，它们可以包括作为负电荷控制剂的芳香羧酸例如水杨酸、烷基水杨酸、二烷基水杨酸、苯甲酸和二羧酸的金属化合物；偶氮染料或偶氮颜料的金属盐或金属配合物；在侧链上有磺酸基或羧酸基的聚合物型化合物；以及硼化合物、尿素化合物、硅化合物和carixarene。作为正电荷控制剂，它们可以包括季铵盐、在侧链上有这种季铵盐的聚合物型化合物、胍化合物、苯胺黑化合物和咪唑化合物。

作为制备含有电荷控制剂的磁性色调剂粒子的方法，有将它内加入磁性色调剂粒子的方法和将它外加入磁性色调剂粒子的方法。电荷控制剂的用量取决于粘合剂树脂的类型、任何其它的添加剂的存在和制备色调剂的方法（包括分散的方式），而且不能绝对地确定。优选地，当内部加入时，电荷控制剂的用量可以为0.1-10重量份，更优选为0.1到5重量份（基于100重量份的粘合剂树脂）。当外部加入到磁性色调剂粒子中时，它的加入量可以优选为0.005-1.0重量份，更优选为0.01到0.3重量份（基于100重量份的色调剂）。

在本发明的磁性色调剂中，加入电荷控制剂不是必需的。可以有意利用色调剂层厚度调节元件或色调剂携带元件对色调剂的摩擦电充电，因此磁性色调剂不必含有电荷控制剂。

通过悬浮聚合(法)制备本发明的合成磁性色调剂的方法描述如下。通常，将要形成粘合剂树脂的可聚合单体、磁性材料、脱附剂、增塑剂、电荷控制剂、交联剂、和选择性的着色剂（它们是色调剂必需的组分），及其他添加剂（例如，高聚物和分散剂）加入到色调剂组合物中，接着利用分散机均匀溶解或分散，形成可聚合单体组合物，然后将其悬浮在含有分散体稳定剂的水相中。

在制备本发明的合成磁性色调剂中，构成可聚合单体组合物的可聚合单体可以包括下列单体。

可聚合单体可以包括苯乙烯；苯乙烯单体例如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯和对乙基苯乙烯；丙烯酸酯例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正-丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸2-氯乙基酯和丙烯酸苯基酯；甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正-丙基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基

丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯，和单体例如丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺。可以单独地或以混合物的形式使用这些单体的任何一种。在上述单体当中，考虑到色调剂的显影性能和运行性能，可以优选单独或与其它的单体的混合物形式使用苯乙烯或苯乙烯衍生物。

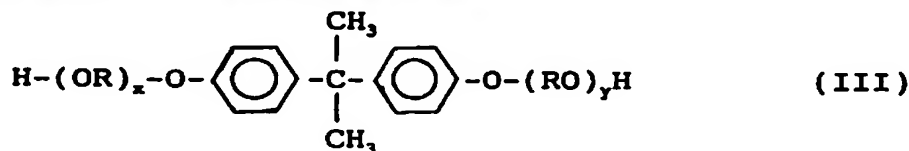
在制备本发明的合成磁性色调剂中，通过在可聚合单体组合物中加入树脂可以进行聚合作用。例如，不能使用含有亲水性的官能团例如氨基、羧基、羟基、磺酸基、缩水甘油基或腈基的可聚合单体组份，因为它是水溶性的单体，所以溶解在水悬浮液中引起乳液聚合。当这种可聚合单体组份被引入色调剂粒子中时，它可以优选以共聚物例如，与乙烯系化合物如苯乙烯或乙烯的无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物的形式使用，以缩聚产物例如聚酯或聚酰胺的形式使用，或以加聚产物例如聚醚或聚亚胺形式使用。当含有这种极性官能团的高聚物存在于色调剂粒子中，前述的蜡组份可以相分离，且可以更稳固地包括在粒子中，以致可以获得具有良好的抗粘连性能和显影性能的磁性色调剂粒子。

这些树脂中，掺入聚酯树脂会特别有效。假定这是由于下列原因。该聚酯树脂含有许多酯键，其是具有比较高极性的官能团，因此树脂本身具有高的极性。由于此极性，在水分散体介质中具有强趋势，即聚酯在可聚合单体组合物的液滴表面局部化，聚合作用以保持原样进行，直到形成色调剂粒子。因此，聚酯树脂在色调剂粒子表面局部化提供均匀的表面状态和表面组成。以致色调剂可以具有均匀的充电性能，且由于与脱附剂良好的包封的协同作用，可以具有很好的显影性能。

作为用于本发明的聚酯树脂，在合理的选择下可以使用饱和聚酯树脂或不饱和聚酯树脂或两者，以便控制色调剂的性能例如充电性能、运行性能和定影性能。

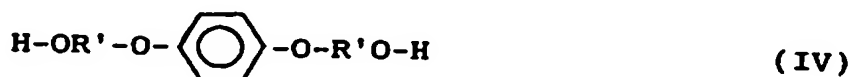
作为用于本发明的聚酯树脂，可以使用由醇组份和酸组份组成的普通一种。两组分举例说明如下。

作为醇组份，它可以包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、丁烯二醇、辛烯二醇、环己烯二甲醇、氯化双酚A、由下列通式(III)表示的双酚衍生物：



其中R表示亚乙基或亚丙基，x和y每个是1或以上的整数，且x + y的平均值是2-10；

或通式 (III) 化合物的氢化产物，和由下列通式 (IV) 表示的二醇：



其中R'表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

或通式 (IV) 化合物的氢化二醇。

作为二价羧酸，它可以包括苯二甲酸或其酸酐，例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐，烷基二羧酸例如琥珀酸、己二酸、癸二酸和壬二酸，或其酸酐，或用具有6-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的链烯基取代的琥珀酸或它的酸酐，和不饱和的二羧酸例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸或其酸酐。

醇组份还可以包括多元醇例如甘油、季戊四醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、和酚醛清漆酚树脂的氧亚烷基醚。酸组份还可以包括多元羧酸例如偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、1,2,3,4-丁烷四甲酸、二苯甲酮四甲酸及其酸酐。

上述聚酯树脂中，优选使用的是上述双酚A的烯化氧加成物，其具有优良的充电性和环境稳定性，且在其它电子照相的性能方面达到良好平衡。在此化合物的情况下，考虑到定影性能和运行性能，该烯化氧可以优选具有2到10的平均加入摩尔数。

在全部组分中本发明的聚酯树脂可以优选由45-55摩尔%的醇组份和55到45摩尔%的酸组份组成。

聚酯树脂可以优选具有0.1-50毫克KOH/1克树脂的酸值，以便在制备本发明磁性色调剂时树脂存在于磁性色调剂粒子表面，和所得到的色调剂粒子具有稳定的充电性能。如果它的酸值小于0.1毫克KOH/1克树脂，那么它也许以绝对不足的数量存在于色调剂粒子表面。如果它的酸值大于50毫克KOH/1克树脂，那么它会不利地影响色调剂的充电性能。在本发明中，它的酸值可以更优选为5到35毫克KOH/1克树脂。

在本发明中，只要对获得的磁性色调剂粒子的物理性能没不利影响，也优选组合使用两种或多种类型的聚酯树脂，或用例如硅氧烷化合物或含氟烷基的化合物改性以调节聚酯树脂的物理性能。

在使用含有这种极性官能团的高聚物的情况下，可以优选使用平均分子量为5,000或以上的某些高聚物。平均分子量小于5,000，特别是小于4,000或更小的某些高聚物不是优选的，因为高聚物的低分子量组份会在色调剂粒子的表面附近浓缩，势必不利地影响显影性能、抗粘连性能等等。

为了改善材料的分散性、定影性能或图像特性，除了上述物质外还可以在单体组合物中加入树脂。可使用的树脂可以包括聚苯乙烯，苯乙烯衍生物的均聚物例如聚乙烯基甲苯；苯乙烯共聚物例如苯乙烯-丙烯共聚物，苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物，苯乙烯-乙烯基萘共聚物，苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸辛基酯共聚物，苯乙烯-丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物，苯乙烯-甲基乙烯基醚共聚物，苯乙烯-乙基乙烯基醚共聚物，苯乙烯-甲基乙烯基酮共聚物，苯乙烯-丁二烯共聚物，苯乙烯-异戊二烯共聚物，苯乙烯-马来酸共聚物和苯乙烯-马来酸酯共聚物；和聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸丁基酯，聚醋酸乙烯酯，聚乙烯，聚丙烯，聚乙烯醇缩丁醛，硅氧烷树脂，聚酯树脂，聚酰胺树脂，环氧树脂，聚丙烯酸树脂，松香，改性松香，萜烯树脂，酚醛树脂，脂肪族的或脂环烃树脂，芳族石油树脂，石蜡和巴西棕榈蜡。可以优选加入1到20重量份（基于100重量份的可聚合单体）的任何一种。如果其加入量小于1重量份，那么效果可能较低。另一方面，如果加入量大于20重量份，势必难以设计合成的磁性色调剂粒子的各种物理性能。

另外，可以溶解分子量在通过聚合可聚合单体获得的色调剂粒子的分子量范围之外的聚合物，以进行聚合作用。这能够制备具有宽的分子量分布和高的防污损性能的色调剂粒子。

作为用于制备本发明合成的磁性色调剂粒子的聚合引发剂，在聚合时可以加入具有0.5-30小时的半衰期（half-life）的、数量为0.5-20重量份（基于100重量份的可聚合单体）的聚合引发剂以进行聚合作用。这能够制备主峰的峰值是在分子量为5,000到50,000范围内的聚合物。

用于本发明的聚合引发剂可以包括通常已知的偶氮型聚合引发剂和过氧化物型聚合引发剂。偶氮型聚合引发剂举例有2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二-(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈和偶氮二异丁腈。过氧化物型聚合引发剂可以包括过氧酸酯例如过乙酸叔丁基酯、过月桂酸叔丁基酯、过新戊酸叔丁基酯、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯、过异丁酸叔丁基酯、过新癸酸叔丁基酯、过乙酸叔己基酯、过月桂酸叔己基酯、过新戊酸叔己基酯、过氧-2-乙基己酸叔己基酯、过异丁酸叔己基酯、过新癸酸叔己基酯、过氧苯甲酸叔丁基酯、 α, α' -双(过新癸酰基)二异丙苯、过新癸酸叔己基酯、过氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、过新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、过新癸酸1-环己基-1-甲基乙基酯、2,5-二甲基乙基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧-2-乙基己酸1-环己基-1-甲基乙基酯、叔己基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧-2-己基-碳酸酯、过苯甲酸叔己基酯、2,5-二甲基乙基-2,5-双(苯甲酰基过氧)己烷、叔丁基过氧间甲苯甲酰苯甲酸酯、双(叔丁基过氧)间苯二甲酸酯、叔丁基过马来酸、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、和2,5-二甲基-2,5-双(间甲苯甲酰过氧)己烷；过氧化二酰例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、和过氧化异丁酰；过氧化二碳酸酯例如过氧化二碳酸二异丙基酯和过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯；过氧酮缩醇例如1,1-二叔丁基过氧环己烷、1,1-二叔己基过氧环己烷、1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷和2,2-二叔丁基过氧丁烷；二烷基过氧化物例如二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物和叔丁基枯基过氧化物；和叔丁基过氧烯丙基-碳酸酯。可以组合使用两种或多种类型的任何引发剂。

当通过聚合作用制备本发明磁性色调剂的磁性色调剂粒子时，重要的是加入交联剂，以便形成THF不溶物质。这种交联剂的加入量可以为0.001到15%（按重量计算，基于100重量份的可聚合单体）。

本文中，作为交联剂，可以使用主要有至少两个可聚合双键的化合物。例如，它可以包括：芳香族二乙烯基化合物例如二乙烯基苯和二乙烯基萘；具有两个双键的羧酸酯例如二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯和1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯；二乙烯基化合物，例如二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫醚和二乙烯基砜；和具有至少三个乙烯基的化合物。可以单独地或以混合物的形式使用这些单体的任何一种。

在通过聚合作用制备本发明磁性色调剂粒子的过程中，利用分散机例如均化器、球磨机、胶体磨或超声波分散机使至少含有前述磁性材料、可聚合单体和脱附剂的组合物溶解或分散，形成一种可聚合单体组合物，然后将其悬浮在含有分散体稳定剂的含水介质中。本文中，可以使用高速分散机例如高速搅拌器或超声波分散机立即使磁性色调剂粒子具有所希望的粒度，而且这可以更迅速地使所得到的色调剂粒子具有尖锐的粒度分布。

当加入聚合引发剂时，它可以在将其它的添加剂加入可聚合单体时同时加入，或可以在它们悬浮在含水介质中之前立即混合。也可以在开始聚合作用之前加入已经溶于可聚合单体或溶剂中的聚合引发剂。

粒化之后，可以使用通常的搅拌器进行搅拌，以便保持粒子的状态，以及可以防止粒子漂浮和沉淀。

在通过聚合作用制备本发明的磁性色调剂粒子情况下，任何已知的表面活性剂或有机的或无机的分散剂可以用作分散体稳定剂。特别是，无机的分散剂几乎不会引起任何有害的超细粉末，且由于其空间位阻，它们获得分散稳定性。因此，即使当改变反应温度时，它们几乎不会损失稳定性，可以容易清洗且几乎不会不利地影响色调剂，因此可以优选使用它们。作为这种无机分散剂的例子，它们可以包括磷酸多价金属盐例如磷酸钙、磷酸镁、磷酸铝和磷酸锌；碳酸盐例如碳酸钙和碳酸镁；无机盐例如硅酸钙、硫酸钙和硫酸钡；和无机氧化物例如氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、二氧化硅、膨润土和矾土。

当使用这些无机分散剂时，它们可以根据其本身性质来使用。为了获得较细的粒子，在分散介质中可以形成无机分散剂的粒子。例如，在磷酸钙的情况下，在高速搅拌下可以将介质磷酸盐水溶液和氯化钙水溶液混合，因此可以形成不溶于水的磷酸钙，且能够产生更均匀的和更细的分散体。本文中，同时形成作为副产品的水溶性氯化钠。然而，在含水介质中这种水溶盐的存在使可聚合单体不溶于水，使通过乳液聚合法难以形成任何超细的色调剂粒子，因此这是更有利的。因为当在聚合反应结束时除去残留的可聚合单体时，它的存在可能是一个障碍，所以最好交换含水介质或用离子交换树脂使它脱盐。聚合作用完成之后，用酸或碱溶解可以基本上完全地除去无机分散剂。

可以优选单独使用数量为0.2到20重量份（基于100重量份的可聚合单体）的任何一种无机分散剂。这些几乎不会引起超细粒子，但是在使色调剂粒子变细方

面是差的。因此，可以组合使用数量为0.001到0.1重量份的表面活性剂。

例如，这种表面活性剂可以包括：十二烷基苯硫酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钠和硬脂酸钾。

在聚合步骤中，可以在聚合温度为40℃或以上，且通常在50到90℃的温度下进行聚合作用。当在这些温度范围内进行聚合作用时，通过相分离沉积要包封在粒子中的脱附剂或蜡，由此更完全地包封在粒子中。为了消耗残留的可聚合单体，如果在聚合反应结束时进行，那么可以将反应温度升高到90-150℃。

在完成聚合作用之后，可以将合成的磁性色调剂粒子过滤、冲洗和通过常规的方法干燥，且可以选择性地混合无机细粉，以便沉积在磁性色调剂粒子表面上，由此可以获得本发明的磁性色调剂。并且，一个优选的实施方案是在制备方法中增加分级步骤以除去任何粗粉和细粉。

在本发明中，还有一个优选的实施方案是磁性色调剂具有数均初级粒径为4到80纳米的无机细粉，其是作为流动性改进剂加入的。为了改善磁性色调剂的流动性和使磁性色调剂粒子的充电均匀，加入无机细粉，其中还有一个优选的实施方案是处理无机细粉，例如疏水性处理，以便具有调节色调剂电荷量和改善色调剂环境稳定性的功能。

如果无机细粉的数均初级粒径大于80纳米或不加入直径为80纳米或较小的无机细粉时，那么转印残余色调剂易于粘住或依附充电元件，而当它粘到充电元件时，势必难以稳定获得良好的充电性能，也难以获得良好流动性的磁性色调剂，以致于磁性色调剂粒子会不均匀地充电，造成引起图象非常模糊、图象密度减小和色调剂散射的问题。如果无机细粉的数均初级粒径小于4纳米，那么无机细粉可能容易强烈地成团，造成不能作为初级粒子，而是作为具有宽的粒子尺寸分布的附聚物，它们强力附聚，以致于通过破碎处理也难以破碎，以致附聚物可能擦伤图像承载元件或色调剂携带元件，势必引起图像失效。为了使磁性色调剂粒子的电荷量分布更均匀，无机细粉可以更优选具有6到35 μm的数均初级粒径。

在本发明中，作为无机细粉的数均初级粒径的测定的方法，可以按照下列方式测量。对于用扫描电子显微镜放大的色调剂粒子照片，并进一步将它与用无机细粉所含元素绘出的色调剂粒子照片比较，用元素分析设备例如装在扫描电子显微镜中的XMA（X射线微量分析仪），观察到至少100个无机细粉的初级粒子，其处于一种粘到或从色调剂粒子表面释出的状态，测量它们的数基平均初级粒径，

从而确定该数均初级粒径。

作为用于本发明的无机细粉，可以使用细二氧化硅粉末、细二氧化钛粉末、细氧化铝粉等等，其可以单独使用或组合若干种使用。作为细二氧化硅粉末，例如，可使用的是通常所说的干法二氧化硅或通过卤化硅汽相氧化制备的煅制二氧化硅，以及通常所说的由水玻璃产生的湿法二氧化硅，两者都可以使用。优选干法二氧化硅，因为在细二氧化硅粉末的表面上和内部有较少的硅烷醇基团，且留下较少的生产残余物例如 Na_2O 和 SO_3^{2-} 。在干法二氧化硅中，在它的制备步骤中，也可以使用与卤化硅一起的其它金属卤化物例如氯化铝或氯化钛，以产生二氧化硅与其它金属氧化物的复合细粉末。

可以优选加入的数均初级粒径为4-80纳米的无机细粉末数量为0.1到3.0%（按重量计算，基于磁性色调剂粒子的重量）。在它的加入量小于0.1%（按重量计算）时，难以产生效果。如果它的加入量大于3.0%（按重量计算），会降低定影性能。

通过荧光X射线分析和使用由标准样品绘制的校准曲线可以确定无机细粉末的含量。

在本发明中，考虑到在高温和高湿环境条件下的性能，无机细粉末优选是经疏水性处理的粉末。当被加到磁性色调剂中的无机细粉末变湿时，磁性色调剂粒子的充电量可能非常低。势必引起色调剂散射。

作为用于这种疏水性处理的处理剂，可使用的是聚硅氧烷清漆、各种类型的改性聚硅氧烷清漆、硅油、各种类型的改性硅油、硅烷偶联剂、其它的有机硅化合物和有机钛化合物，可以单独或组合使用它们来处理。

特别是，优选用硅油处理的无机细粉末。更优选在用硅烷化合物疏水处理的同时用硅油处理无机细粉末而获得的那些，或在用硅烷化合物疏水性处理之后用硅烷化合物处理无机细粉末获得的那些，以便即使在高温和高湿的环境条件下也可保持磁性色调剂粒子的电荷量，防止色调剂散射。

作为这种处理无机细粉末的方法，例如作为第一阶段反应，可以用硅烷化合物处理无机细粉末，通过化学偶联引起硅烷化反应，使硅烷醇基团消失。其后，作为第二阶段反应，用硅油处理在粒子表面上形成疏水性薄膜。

优选的硅油可以是在25℃下粘度为10-200,000 mm^2/s ，更优选为3,000到80,000 mm^2/s 的那些硅油。如果它的粘度低于10 mm^2/s ，那么无机细粉末可能不具有稳定性，且由于热应力和机械应力而势必降低图像质量。如果它的粘度高于

200,000 mm²/s, 那么它势必难以均匀处理。

例如, 特别优选使用的硅油是二甲基硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性的硅油。

作为用硅油处理无机细粉末的方法, 例如利用混合器例如Henschel混合器可以将已用硅烷化合物处理的无机细粉末和硅油直接混合, 或可以使用将硅油喷涂在无机细粉末上的方法。另外, 可以使用一种方法, 即将硅油溶解或分散在适合的溶剂中, 然后加入无机细粉末并混合, 接着除去溶剂。由于可以较少发生无机细粉末聚结的优点, 所以优选利用喷射器的方法。

用于处理的硅油量为1-40重量份, 且优选3到35重量份(基于100重量份的无机细粉末)。如果硅油量太少, 那么不能使所有的无机细粉末获得良好的疏水性。如果硅油量太大, 那么势必发生困难例如图象模糊。

优选用于本发明中的无机细粉末是如上所述的细二氧化硅粉末、细氧化铝粉或细二氧化钛研末粉末, 以便赋予磁性色调剂有良好的流动性。特别优选细二氧化硅粉末。更优选使用比表面积为20-350m²/g, 更优选25-300m²/g的细二氧化硅粉末(利用氮气吸收的BET法测量)。

按照BET法测量比表面积, 其中使用比表面积测量装置AUTOSORB 1 (Yuasa Ionics公司制造)将氮气吸附在样品表面上, 并用BET多点方法计算比表面积。

在本发明中, 当细二氧化硅粉末被用作无机细粉末时, 可以优选从磁性色调剂粒子中以释放百分比为0.1-2.0%, 更优选0.1-1.50%释出细二氧化硅粉末。用前述粒子分析器测量细二氧化硅粉末的释放百分比。作为具体的测量方法, 在频道1测量碳原子, 在频道2测量硅原子(测量波长: 288.160纳米; 使用推荐值作为K系数), 且根据下列等式确定细二氧化硅粉末的释放百分比。

细二氧化硅粉末的释放百分比(%) = $100 \times [(\text{只有硅原子的光发射数目}) / (\text{与碳原子同时发射光的硅原子光发射数目} + \text{只有硅原子的光发射数目})]$

本发明人所作的调查研究已经揭露出: 当细二氧化硅粉末的释放百分比小于0.1%时, 在许多张图像重显试验的后半部分, 特别是在高温和高湿环境条件下易于出现严重的图象模糊和粗糙的图像。通常认为: 在高湿环境条件下, 由于一些调整元件等等施加的应力, 外部添加剂易于埋入色调剂粒子中, 打印许多张之后, 色调剂的流动性会逐渐低于最初阶段的流动性, 易于引起上述问题。然而, 当细二氧化硅粉末的释放百分比为0.1%或以上时, 几乎不会发生这种问题。这大概是

因为释放出的细二氧化硅粉末在某种程度上带来了磁性色调剂流动性的改进，因此在复印运转过程中细二氧化硅粉末几乎不会埋入磁性色调剂粒子中，且即使当粘到磁性色调剂粒子上的细二氧化硅粉末因为应力而埋藏其中，释出的细二氧化硅粉末会粘到磁性色调剂粒子上，使色调剂的流动性降低较少。

另一方面，如果细二氧化硅粉末的释放百分比大于2.00%，那么释出的细二氧化硅粉末会污染充电调节元件，易于引起严重的图象模糊，这是不希望的。同时，在这种状态下，易于损害磁性色调剂的充电均匀性，势必引起转印效率的降低。因此，重要的是细二氧化硅粉末的释放百分比为0.1-2.0%。

本发明的磁性色调剂优选还含有体积-平均粒径小于色调剂的重均粒径的导电细粉末，更优选体积-平均粒径大于上述无机细粉末的数均初级粒径且小于色调剂的重均粒径的导电细粉末。

这是因为含有导电细粉末的磁性色调剂可以改进它的显影性能，且可以获得高的图象密度。当从磁性色调剂粒子中释出释放百分比为5.0-50.0%的导电细粉末时，它的效果也是显著的。其原因是不清楚的，而假定是释出的导电细粉末的存在使磁性色调剂粒子更均匀地充电，和粘到磁性色调剂粒子上的导电细粉末作用就象微载体一样，带来了显影性能的改进。因此，如果导电细粉末的释放百分比小于5.0%，不能获得足够的效果。另一方面，如果导电细粉末的释放百分比大于50.0%，那么导电细粉末可能不均匀地粘到磁性色调剂粒子上，这是不希望的。

用前述粒子分析器测量导电细粉末的释放百分比。作为具体的测量方法，在频道3测量导电细粉末具有的元素（测量波长根据金属元素的种类而不同。例如，当使用氧化锌作为导电细粉末时，测量波长为334.500纳米；使用推荐值作为K系数），根据下列等式确定导电细粉末的释放百分比。

导电细粉末的释放百分比(%) = $100 \times [(\text{只有导电细粉末含有的金属的光发射数目}) / (\text{与碳原子同时发射光的导电细粉末含有的金属光发射数目} + \text{只有导电细粉末含有的金属的光发射数目})]$

当本发明的磁性色调剂应用于利用显影-清洁系统的成像方法中时，导电细粉末也起重要作用。

本文中，描述了关于在成像方法中的磁性色调剂粒子和导电细粉末的作用，其中导电细粉末外加到磁性色调剂粒子中。

当在显影步骤中将图像承载元件一侧的静电潜像显影时，磁性色调剂中含有



的导电细粉末以合理的数量与磁性色调剂粒子一起迁移到图像承载元件的这一侧。在转印步骤中，在图像承载元件上的磁性色调剂图像转印到转印材料的面上，在图像承载元件上的导电细粉末部分地粘到转印材料上，而导电细粉末的剩余部分粘到并保留在图像承载元件上。当一旦施加相反极性转印偏压而转印色调剂图像时，磁性色调剂被吸引到转印材料一侧，必定移到转印材料上，而在图像承载元件上的导电细粉末因为它的导电性而不一定移到转印材料一侧，以致导电细粉末部分地粘到转印材料一侧，但是剩余部分的导电细粉末粘到并保留在图像承载元件上。

对于没有使用清洁器的成像方法来说，转印之后保留在图像承载元件的表面上的转印残余色调剂和剩余的如上所述的导电细粉末借助于图像承载元件表面的移动而被传送到位于图像承载元件和接触充电元件之间的接触区（作为充电区），并粘到或附着在接触充电元件上。因此，在导电细粉末插入在图像承载元件和接触充电元件之间，并存在于接触区的情况下，进行图像承载元件的接触充电。

在少量的转印残余色调剂移到接触充电元件上的情况下，不管由于转印残余色调剂的粘合和掺入而污染接触充电元件，导电细粉末的存在使接触充电元件也能够保持与图像承载元件紧密接触和接触电阻。结果，用接触充电元件可以令人满意地给图像承载元件充电。

通过从充电元件到图像承载元件施加的充电偏压给已经粘到并与接触充电元件混合的转印残余色调剂充电，以便与充电偏压的极性相同，并逐渐地从接触充电元件放电到图像承载元件上，然后随着图像承载元件的移动而传送到显影部分，并在显影步骤中进一步清理（回收）。

因为，随着重复成像，在显影区导电细粉末移到图像承载元件表面上，并随着图像承载元件表面的移动经由转印区传送到充电区，包含在磁性色调剂中的导电细粉末连续地用这种方式送到充电区，即使在充电步骤中由于导电细粉末脱落而使数量减少和变质，也可以防止充电性能降低。结果，稳定地获得满意的充电性能。

导电细粉末的释放百分比可以优选为5.0到50.0%。当释放百分比大于50.0%时，在显影-清洁步骤中易于收集大量导电细粉末，且导电细粉末易于积聚在显影装置之内，易于引起色调剂的充电性能和显影性能的退化，这不是所希望的。当导电细粉末的释放百分比小于5.0%时，几乎不可能获得上述技术优势。



为了促进磁性色调剂的电荷量的均匀性，导电细粉末的电阻率可以优选为 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 或以下。如果导电细粉末的电阻率大于 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ ，即使当在接触区或其充电区附近于充电元件和图像承载元件之间存在导电细粉末，通过插入的导电细粉末保持接触充电元件与图像承载元件的紧密接触性能，也几乎不可能达到促进充电以获得满意充电性能的效果。为了使导电细粉末充分地显示其充电加速效应以稳定的方式获得良好的充电性能，导电细粉末的电阻可以优选小于接触充电元件的表面部分或在接触充电元件和图像承载元件之间的接触区的电阻。更优选，导电细粉末的电阻率可以为 $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 或以下，因为不管是否由于绝缘的转印残余色调剂的粘合和掺入到接触充电元件中而阻碍充电，也可以较好地给图像承载元件充电。

在本发明中，在磁性色调剂中可以优选含有0.5到10%（按重量计算，基于磁性色调剂的总重量）的导电细粉末。当在总的磁性色调剂中导电细粉末的含量小于0.5%（按重量计算）时，不管是否由于绝缘转印残余色调剂粘合和掺入到接触充电元件上而阻碍充电，在充电元件和图像承载元件之间的接触区或其附近（作为充电区），几乎不可能存在使图像承载元件获得良好充电的足够数量的导电细粉末，易于降低充电性能和导致充电失效。另一方面，当导电细粉末的含量大于10%（按重量计算）时，在显影-清洁步骤中聚集太多数量的导电细粉末，易于降低显影区中色调剂的充电能力和显影性能，造成降低图像密度和引起色调剂散射。在磁性色调剂中可以更优选含有0.5到5%（按重量计算，基于磁性色调剂的总重量）的导电细粉末。

就导电细粉末的粒径而论，导电细粉末的体积-平均粒径可以优选为不少于 $0.1 \mu \text{m}$ ，且优选小于磁性色调剂的重均粒径。如果导电细粉末的体积-平均粒径较小，那么在磁性色调剂中应该含有低含量的导电细粉末，防止色调剂的显影性能的降低。当导电细粉末的体积-平均粒径小于 $0.1 \mu \text{m}$ 时，不能保证有效量的导电细粉末，且在显影步骤中，不管是否由于绝缘转印残余色调剂粘合和掺入到接触充电元件上而阻碍充电，在充电元件和图像承载元件之间的接触区或其充电区附近，几乎不可能存在足够数量的使图像承载元件获得良好充电性能的导电细粉末，易于引起充电失效。

当导电细粉末的体积-平均粒径大于磁性色调剂的重均粒径时，导电细粉末可以从充电元件上掉落而阻断或分散曝光光线而形成静电潜像，结果形成有失效

的潜影和图像质量的退化。而且，当导电细粉末有较大的体积—平均粒径时，会降低每单位重量的粒子数目，因此，在磁性色调剂中应该含有较大数量的导电细粉末，以便连续地将导电细粉末送到充电元件和图像承载元件之间的接触区或作为充电区的附近，在其间插入导电细粉末，这是考虑到导电细粉末由于从充电元件掉落而降低和退化，以及通过插入的导电细粉末使接触充电元件与图像承载元件保持紧密接触的性能，稳定地获得良好的充电性能。然而，如果导电细粉末的含量过高，特别是在高湿的环境条件下可能使磁性色调剂的充电能力和显影性能总体上退化，从而势必降低图象密度和引起色调剂散射。由于上述因素，导电细粉末的体积—平均粒径可以优选为不超过 $5\mu\text{m}$ 。

导电细粉末可以优选为透明的、白色或浅色，因为当它转印到转印材料上时，图象模糊可能不显著。导电细粉末可能不会阻碍形成潜影步骤中的曝光光线。在这种意义上，导电细粉末可以优选为透明的、白色或浅色粉末。更优选，导电细粉末对曝光光线的透射率可以为不少于30%。

在本发明中，按照下列方式可以测量导电细粉末的光透射性能。在导电细粉末以单层固定在在一侧有粘结层的透明膜上的情况下，进行透射率的测量。光以垂直于片材的方向照射到薄膜上，并收集已经透过和到达薄膜背面的光以测量光通量。测定在只用薄膜情况下的光通量和在使用导电细粉末粘着薄膜情况下的光通量，获得净光通量，以便计算导电细粉末的透射率。实际上，可以使用透射类型光密度计（型号310T，从X-Rite公司可买到）来测量透射率。

使用激光衍射类型粒度分布测量装置（型号LS-230，从Coulter公司可买到）测量本发明导电细粉末的体积—平均粒径和粒度分布，该装置安装有液体组件，测量范围为0.04到 $2,000\mu\text{m}$ 。特别地，将痕量表面活性剂加入到10 ml纯水中，加入10毫克导电细粉末的样品中，用超声波分散机（超声波均质机）分散10分钟，然后，在测量时间周期为90秒和测量次数为一次的情况下进行测量。

在本发明中，调整制备方法和制备条件可以控制导电细粉末的粒度和粒度分布，以便获得导电细粉末初级粒子的所希望的粒度和粒度分布，也可用其它方法，包括使初级粒子的较小粒子聚结的方法，把初级粒子的较大粒子粉碎的方法，和把初级粒子分级的方法。而且，也可以使用下列方法：一种方法是使导电细粉末附着于或使导电细粉末固定在基层材料粒子的部分或整个表面上（当制备导电细粉末时，导电材料粘附或固定在作为核心的粒子），该粒子具有所希望的粒度和

粒度分布；另一种方法是以导电成分分散成具有所希望的粒度和粒度分布的粒子的形式使用导电细粉末。如果需要，可以组合使用那些方法控制导电细粉末的粒度和粒度分布。

以聚结物质形态存在而形成的导电细粉末粒子的粒径定义为聚结物质的平均粒径。它与导电细粉末是否以初级粒子状态或以聚结的次级粒子状态存在没有关系。不管它的聚结状态或形式怎样，只要在充电元件和图像承载元件两者之间的作为充电区的接触区或在其附近以聚结物质存在，起辅助充电或充电加速剂的作用，就可以使用该导电细粉末。

在本发明中，通过片剂方法可以测量导电细粉末的电阻，且使其归一化。将大约0.5克粉末样品放入基础面积为 2.26 cm^2 的圆筒中，在上下位置对电极施加15千克的压力，同时施加100V电压，测量电阻值，然后使其归一化以计算电阻率。

该导电细粉末可以优选为非磁性的，例如包括：细小碳粉例如炭黑和石墨；细金属粉末例如铜、金、银、铝和镍；细金属氧化物粉末例如氧化锌、二氧化钛、氧化锡、氧化铝、氧化钨、二氧化硅、氧化镁、氧化银、氧化钼和氧化钨；细金属化合物粉末例如硫化钨、硫化镉和钛酸钾，或这些的复合氧化物。如有必要，可以将这些材料控制为具有所希望的粒度和粒度分布。这些材料中，可以特别优选无机氧化物的细粉末例如氧化锌、氧化锡和二氧化钛。

为了控制导电细粉末的电阻值，可以使用用元素例如铈或铝掺杂的金属氧化物和表面上有导电材料的粒子细粉末。例如，这种材料包括：表面用氧化锡和氧化铈处理的细二氧化钛粉末粒子、掺杂铈的细二氧化锡粉末和细二氧化锡粉末。

市场上可买到的用氧化锡和氧化铈处理的导电细二氧化钛粉末包括：例如，EC-300（钛Kogyo株式会社制造），ET-300、HJ-1、HI-2（这些是Ishihara Sangyo株式会社制造的）和W-P（Mitsubishi材料株式会社制造）。

例如，市场上可买到的用铈掺杂的导电氧化锡包括：T-1（Mitsubishi材料株式会社制造）和SN-100P（Ishihara Sangyo株式会社制造）。例如，市场上可买到的二氧化锡包括：SH-S（Nippon Kagaku Sangyo株式会社制造）。

作为本发明的优选方案之一，为了提高清洁性能，还可以将初级平均粒径超过30纳米（优选比表面积小于 $50\text{ m}^2/\text{克}$ ），更优选50纳米或以上（优选比表面积小于 $30\text{ m}^2/\text{克}$ ）的几乎球状的无机或有机的细粒子加入到磁性色调剂中。例如，为了此目的，可以优选使用球状的二氧化硅粒子、球状的聚甲基倍半硅氧烷粒子

(polymethylsesquioxane) 和球状的树脂粒子。

可以将其它的添加剂加入到本发明使用的磁性色调剂中，只要它们对色调剂没有坏影响就行。例如，这种添加剂包括：润滑剂粉末例如聚四氟乙烯粉末、硬脂酸锌粉末和聚偏二氟乙烯粉末；研磨材料例如二氧化锶粉末、碳化硅粉末和钛酸锶粉末；提供流动性的材料例如二氧化硅粉、二氧化钛粉末和氧化铝粉末；结块预防剂、带有相反极性的有机细粒子和少量作为显影性能改进剂的无机细粒子。这些添加剂也可以在其表面上进行疏水处理来使用。

将那些精细粉末与色调剂混合，接着搅拌，可以将无机细粉末和导电细粉末外加入到磁性色调剂粒子中。特别地，可以使用机械熔合系统、I型磨机、混合机、涡轮研磨机和Henschel混合器。考虑到防止出现粗粒子，尤其可以优选使用Henschel混合器。

当将无机细粉末例如二氧化硅细粉末和导电细粉末外加入到磁性色调剂中时，为了控制无机细粉末和导电细粉末的释放百分比，可以优选控制外加入的条件例如温度、加入力的强度和需要的时间周期。例如，当使用Henschel混合器时，当外加入粉末时，可以优选控制罐内部的温度不超过50℃。在此温度或较高的温度下，由于热作用，外部添加剂可以突然地埋藏在色调剂粒子中，并可以易于出现粗粒子，这是不希望的。从控制外部添加剂的释放百分比的观点考虑，可以优选调节Henschel混合器的圆周速度为10到80米/秒。

本发明的磁性色调剂在耐久性方面是极好的，且提供具有较少图像模糊的影像，还具有高的转印性能。因此，磁性色调剂可以优选用于利用接触充电步骤的成像方式。而且，它可以用于不需清洁器的无清洁器成像方式。在由接触充电步骤构成的成像方法中，会减少迁移到充电步骤中而没有被转印的磁性色调剂（即转印残余色调剂）和图像模糊的色调剂，这是关键技术，且使用本发明的磁性色调剂可以获得较好的图像，其在环境稳定性方面长时间内也是极好的。

在无清洁器成像方法中，使转印残余色调剂滑过充电步骤，并在显影步骤中收集入显影装置中。在大多情况下，这种色调剂可能有较差的充电性能，从而可能在图像复制时积聚到显影装置中，易于导致图像特性的恶化。当使用具有不充分的转印性能的磁性色调剂时，转印图像之后，大量色调剂保留在图像承载元件表面上，从而在充电步骤中，色调剂可以阻碍均匀充电的实现，因此很难获得满意的图像。在具有较差的耐久性的色调剂中可以显然看到此趋势，这是不希望的。

然而，就本发明磁性色调剂来说，它有优良的图像特性和高的耐久性。因此，即使当在无清洁剂成像方法中使用本发明的磁性色调剂时，它也可以以稳定的方式长时间形成高图像质量的图像。因此，利用这种磁性色调剂可以完成本发明的成像方法。

(2) 本发明的成像方法:

本发明的成像方法描述如下。

本发明的成像方法包括: 充电步骤、形成静电潜像步骤、显影步骤和转印步骤。本发明的磁性色调剂用作显影步骤中的色调剂。在充电步骤中，通过对与图像承载元件接触的接触充电元件施加电压，在它们两者之间形成接触区，使图像承载元件静电充电。

参考附图（不会限制本发明）详细描述成像方法的实施方案。

在图1中，在作为图像承载元件的感光元件100周围装备有作为接触充电元件的初级充电辊117、显影装置140、转印辊114、清洁装置116、定位辊124等等。通过初级充电辊117使感光元件100静电充电到-700V（充电电压：交流电压-2.0kVpp（Vpp：在峰值间的电压）和直流电压-700Vdc）。激光束123从激光束扫描器121投向感光元件100上。然后，通过显影装置140用包含磁性色调剂粒子和外部添加剂的单组份磁性色调剂使在感光元件100上如此形成的静电潜像显影。通过与感光元件100接触的转印辊114经由转印材料将如此显影的色调剂图像转印到转印材料上。通过传输带125将上面印有色调剂图像的转印材料P传输到定影装置126，然后使色调剂图像定影在转印材料P上。通过清洁装置116清除图像转印之后留在感光元件上的残余磁性色调剂。如图2所示，显影装置140有圆柱形的色调剂携带元件102（有时候称为“显影套筒”），该元件是由非磁性金属例如铝和不锈钢制成的。此显影套筒102位于感光元件100的附近。感光元件100和显影套筒102通过套筒/感光元件间隔保持元件（附图中未示出）以预定间距或间隙（例如约230 μ m）分开。根据需要可以改变此间距或间隙。在显影套筒102内部，磁辊104固定地并与显影套筒102同心地放置。显影套筒102是可旋转的。磁辊104有如附图所示的许多磁极：用于显影的S1，控制色调剂涂层量的N1，用于色调剂输入/传输的S2，和预防色调剂喷出的N2。弹性刀片103作为调节磁性色调剂量的元件，该磁性色调剂附着于显影套筒102并通过显影套筒102递送。通过弹性刀片103对显影套筒102的接触压力来控制传送到显影区的色调剂数量。在显



影区，在感光元件100和显影套筒102之间施加由直流电压和交流电压组成的显影偏压（V1），借此使显影套筒102上的色调剂粒子飘扬并沉积到静电潜像上的感光元件100上，使它成为可见像。

在本发明的成像方法中，显影步骤可以是显影-清洁步骤或所谓的无清洁器步骤，此显影-清洁步骤同时进行清洁步骤以回收色调剂图像转印到转印材料上之后保留在感光元件上的磁性色调剂，而所谓的无清洁器步骤是没有任何清洁器。

而且，使用显影-清洁步骤或使用无清洁器步骤的成像方法可以包括：显影步骤，其中使用色调剂使图像承载元件上的静电潜像显影，和充电步骤，其中对与图像承载元件接触的充电元件施加电压给图像承载元件静电充电，在它们之间形成接触区，在显影步骤中粘附于图像承载元件上且在转印步骤之后部分剩下的并留在图像承载元件上的包含在本发明磁性色调剂中的导电细粉末至少被传送到充电元件和图像承载元件之间的接触区和/或在其附近，以便插入其中。

在本发明成像方法的充电步骤中，导电充电元件（接触充电元件，接触充电器）与要充电且也是图像承载元件的感光元件接触，在它们之间形成接触区。除如图1所示的上述辊式的初级充电辊之外，充电元件可以包括毛刷型、磁刷型和刀片型（充电刀片）的其它导电的充电元件。对接触充电元件施加规定充电偏压（V2）以规定电势和极性使感光元件表面带静电。这种接触充电元件带来的优点是能够不需要高电压，和减少臭氧的产生。

由于使用如图1所示的充电辊，优选的工艺条件可以包括从4.9到490 N/m（5到500g/cm）的辊接触压力，和施加直流电压或施加直流电压和交流电压的叠加。直流电压和交流电压的叠加可以优选由电压为0.5到5kVpp且频率为50赫兹到5千赫兹的交流电以及电压为 ± 0.2 到 ± 5 千伏的直流电组成。

交流电压的峰值电压可以优选为低于 $2 \times V_{th}$ （V）（ V_{th} ：在施加直流电压下开始放电的电压）。叠加到直流电压上的交流电压的峰值电压优选低于 $2 \times V_{th}$ ，因为在图像承载元件上的该电势是稳定的。更优选地，叠加到直流电压上的偏压的交流电压的峰值电压可以小于 $1 \times V_{th}$ 。在这种情况下，可以对图像承载元件充电，而不会引起放电现象。

在充电步骤中使用的交流电压的波形可以适当地选自正弦波形、矩形波形和三角波形。它也可以是脉冲波形，是由直流电压的开启和断开的周期操作形成的。

交流电压的波形可作为偏压，其中周期性地改变电压值。

在本发明的成像方法中，特别是在无清洁剂成像方法中，考虑到提供在充电元件和图像承载元件之间的接触区，充电元件可以优选有弹性的，其中考虑到施加电压给图像承载元件充电，导电细粉末存在于接触区且该区可以优选为导电的。因此，充电元件可以优选为导电弹性辊；有磁刷的磁刷接触充电元件，其由磁性限制磁性粒子形成并与感光元件接触，或由导电纤维构造的刷。

在本发明中，用作接触充电元件的导电弹性辊元件的Asker-C硬度可以优选为50度或以下。然而，由于太低的硬度，辊元件的形状不能稳定地与要充电的物体足够接触，在接触区插入在充电元件和图像承载元件之间的导电细粉末易于擦伤或刮伤辊元件的表层，难以获得稳定的充电性能。另一方面，如果硬度太高，在辊元件和要充电的物体之间不能令人满意地确保所希望的接触充电部分，而且可能造成降低与要充电物体表面的微观接触。更优选地，辊元件的Asker-C硬度范围为25到50度。在500克的载荷状态下，利用Asker硬度试验机（型号C，Kobunshi Keiki株式会社制造）测量Asker-C硬度。

重要的是辊元件具有足够的弹性，以便与要充电的物体充分接触，同时，辊元件能够作为具有足够低电阻的电极，对要充电的移动物体充电。另一方面，当要充电的物体具有像针孔的缺陷位点时，应该阻止电压在有缺陷的位点漏出。当感光元件被用作要充电的物体时，作为充电元件的辊元件的体积电阻率可以优选为 1×10^3 到 $1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ ，更优选为 1×10^4 到 $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 。

以1千克总压力（施加到辊的芯金属上）将辊压向直径30毫米的圆柱形铝鼓，且在芯金属和铝鼓之间施加100V电压，来测量辊元件的体积电阻率。

在本发明中，例如，可以通过在辊元件的芯金属上形成橡胶或蜂窝材料的中等电阻层（作为柔性元件）制备辊元件。中等电阻层是由树脂（例如聚氨酯）、导电粒子（例如炭黑）、硫化剂和起泡剂组成。并在芯金属上具有辊的形状。如有必要，可以在表面上加工或抛光以校正它的形状，并形成辊元件。辊元件可以优选在表面上有细小的蜂窝（cell）或不规则状，使导电的细粉末存在于在辊元件和图像承载元件之间。

该蜂窝可以优选有平均蜂窝直径（折算为球直径）范围为5到300 $\mu \text{ m}$ 的空心或凹面。辊元件的表面孔穴体积比优选为15%到90%（凹面被认为是孔穴）。辊元件表面上平均蜂窝直径小于5 $\mu \text{ m}$ 不是优选的，因为它不能充分地供给导电的细

粉末，而在表面上平均蜂窝直径超过 $300\mu\text{m}$ 也不是优选的，因为它可能过度供给导电的细粉末：不论发生那种状况，图像承载元件可能具有不均匀的充电电势，这是不利的。小于15%的孔穴体积比不是优选的，因为它不能充分地供给导电的细粉末，而超过90%的孔穴体积比也不是优选的，因为它可能过度供给导电的细粉末：不论发生那种状况，图像承载元件的充电电势易于变得不均匀，这是不利的。

组成该辊元件的材料不局限于弹性蜂窝材料。优选的弹性体材料可以包括橡胶状材料例如乙烯-丙烯-二烯聚乙烯、聚氨酯、丁二烯-丙烯腈橡胶、硅氧烷橡胶和异戊二烯橡胶，其中为了调节电阻率，分散炭黑、金属氧化物等等的导电粒子；和上述橡胶状材料的发泡产品。代替或除了分散的导电粒子外，离子的导电材料可以用于电阻率的调节。用于辊元件的芯金属材料可以包括铝和不锈钢。

放置该辊元件，以便以与弹力相反的规定压力与要充电的物体（作为图像承载元件）压力接触，在辊元件和图像承载元件之间形成接触部分。接触部分的宽度没有特别限制，但是可以优选不小于1毫米，且更优选不小于2毫米，以便达到辊元件与图像承载元件紧密接触。

用作接触充电元件的电刷元件可以是通常使用的由纤维制成的充电刷，其中导电的材料分散在纤维中用于调节电阻率。该纤维可以包括通常已知的纤维例如尼龙纤维、丙烯酸系纤维、人造丝纤维、聚碳酸酯纤维和聚酯纤维。导电的材料可以包括通常已知的导电材料：导电的金属例如镍、铁、铝、金和银；导电金属的氧化物例如氧化铁、氧化锌、氧化锡、氧化镧和二氧化钛；和导电的粉末例如炭黑。导电的材料可以经表面处理用于调节疏水性或电阻率。考虑到在纤维中的分散性和生产率，应选择使用导电的材料。

作为接触充电元件的充电刷包括固定式电刷和可旋转的辊型电刷。例如，通过螺旋地卷绕由在金属核心周围的大量导电纤维制成的带子，可以制备辊型充电刷。导电的纤维可以优选有1到20旦尼尔的细度（纤维直径为大约10到 $500\mu\text{m}$ ），1到15毫米的长度。电刷密度可以优选为每平方英寸10,000到300,000纤维（大约每平方米 $1.5\times 10^7 - 4.5\times 10^8$ 纤维）。

充电电刷可以优选有尽可能最高的电刷密度：一根纤维可以优选由几根到几百根细小的纤维组成。例如，50根300旦尼尔的细小纤维可以捆成或制成一根纤维，以300旦尼尔/50根细丝表示，然后可以嵌入已捆的纤维。在本发明中，确定

直接注入充电的充电点在很大程度上取决于插入在充电元件和图像承载元件间的接触区或在其附近的导电细粉末的密度。由于这些原因，可以从大量充电元件中选择该充电元件。

用于充电电刷的芯金属可以与充电辊使用的芯金属相同。

组成充电电刷的材料可以包括导电人造丝纤维REC-B、REC-C、REC-M1和REC-10 (Unitika有限公司)；SA-7 (Toray工业公司)；THUNDERON (Nippon Sannou株式会社)；BELLTRON (Kanebo有限公司)；CLACARBO (含有分散碳的人造丝，Kuraray有限公司)和ROVAL (Mitsubishi人造丝有限公司)。这些材料中，考虑到环境稳定性，尤其优选REC-B、REC-C、REC-M1和REC-M10。

接触充电元件可以优选具有柔韧性，因为柔韧性可以提高导电细粉末与图像承载元件在接触充电元件和图像承载元件之间接触区接触的可能性，产生良好的接触状态，而且带来直接注入充电性能的改进。换句话说，接触充电元件通过插入的导电细粉末与图像承载元件紧密接触，在接触充电元件和图像承载元件之间接触区保留的导电细粉末没有间隙地摩擦图像承载元件的表面，因此在存在这种充电加速粒子情况下，以稳定和安全方式。主要通过直接注入充电，由接触充电元件来进行图像承载元件的充电，而不会出现放电现象。结果，可以达到由传统的辊充电不能获得的高的充电效率，且几乎等于施加到接触充电元件上电压的电势可以施加到图像承载元件上。

优选地，在充电元件表面的运动速度和图像承载元件表面的运动速度之间可以有相对速度差异，在两者之间形成接触区或部分，因为可以显著地增加导电细粉末与图像承载元件的接触可能性，获得较高的接触效率，带来直接注入充电效率的改进。

在本发明中，此速度差不会显著地增加在接触充电元件和图像承载元件之间的转矩，不会引起接触充电元件和图像承载元件表面明显的摩擦，因为在接触充电元件和图像承载元件之间于接触区插入导电的细粉末，产生润滑效应（减少摩擦的结果），引起速度差异。

优选地使接触充电元件和图像承载元件在其接触区内彼此以相反方向移动，由接触充电元件临时地回收在传送到充电区的图像承载元件上的转印残余色调剂。例如，可以优选地设计该接触充电元件，以便它可以驱动旋转，在接触区它的旋转方向可以与图像承载元件表面的移动方向相反。因此，一旦转印残余色调

剂由于反向旋转而从图像承载元件上拉开，就可以进行充电，因此使直接注入充电能够对图像承载元件有利地影响。

否则，充电元件表面可以以给定的表面速度差异沿与图像承载元件表面的运动方向相同的方向移动。然而，直接注入充电的充电性能取决于图像承载元件的圆周速度与充电元件的圆周速度之比。当充电元件以与图像承载元件相同的方向移动，以获得与以反向运动相同的圆周速度比时，充电元件的转速应该大于反向运动的转速。考虑到转速，以相反方向移动充电元件是有利的。

通过旋转接触充电元件可以获得在图像承载元件和接触充电元件之间的表面速度差异。此处圆周速度比是由以下等式定义：

$$\text{圆周速度比}(\%) = (\text{充电元件的圆周速度}) \div (\text{图像承载元件的圆周速度}) \times 100$$

为了临时地回收图像承载元件上的转印残余色调剂，和保留导电的细粉末以有利地进行直接注入充电，优选使用导电的弹性辊元件或如上所述作为接触充电元件的可旋转充电刷辊（其是柔性的充电元件）。

插入在图像承载元件和接触充电元件之间接触区的导电细粉末量不应不足或过量。如果导电的细粉末量不足，不能足够地达到粉末粒子的润滑作用，由于增加了在图像承载元件和接触充电元件之间的摩擦，所以使接触充电元件难以以不同于图像承载元件的理想速度旋转。特别地，驱动转矩变得较大，且如果接触充电元件被迫旋转，那么势必会刮擦接触充电元件或图像承载元件表面。另外，不能达到增加导电的细粉末接触的可能性，这会引起不充足的充电性能。另一方面，如果插入的导电细粉末量过多，显著增加导电细粉末从接触充电元件上脱落，这会对成像产生坏的影响。

因此，在接触区插入在充电元件和图像承载元件之间导电细粉末的含量可以优选为 1×10^3 个粒子/平方毫米或以上，且更优选为 1×10^4 个粒子/平方毫米或以上。如果细粒子含量小于 1×10^3 个粒子/平方毫米，不能达到充分润滑和增加接触的可能性，势必降低充电性能。如果细粒子含量小于 1×10^4 个粒子/平方毫米，当图像转印之后残留较大数量的色调剂时，势必降低充电性能。

描述测量插入在接触区的导电细粉末的量、在形成潜影步骤中图像承载元件上导电细粉末的量的方法。优选直接测量在接触充电元件和图像承载元件之间接触区插入的导电细粉末量。然而，如果在接触充电元件表面和成像元件表面之间

产生速度差，形成接触区，那么当充电元件以相反方向移动接触时，可以刮掉在与接触充电元件接触以前存在于图像承载元件上的大部分粒子。因此，在本发明中，测量刚好到达接触区以前在接触充电元件表面上的粒子量作为插入的粒子量。

特别是在测量时，由于充电偏压取消，图像承载元件和导电的弹性辊元件停止旋转，通过带有数字静止记录器（型号：SR-3100，Deltis公司制造）的影像显微镜（型号：OVM1000N，Olympus公司制造）拍照图像承载元件的表面和导电的弹性辊元件的表面。为了测量在导电的弹性辊元件上的粒子，在与图像承载元件接触相同条件下将导电的弹性辊元件与载片接触，用带有放大1000倍物镜的影像显微镜从载片相对侧以十个或以上点拍照该接触面。数字图像经过用阈值进行二进制处理以局部分离单个粒子，并用图像处理软件计算存在粒子的区域数目。同样地，至于在图像承载元件上的粒子量，通过影像显微镜按照上述相同的方法拍照图像承载元件的表面，并以同样方式处理该图像。

在本发明成像方法中使用的感光元件使用光电导的物质例如 α -Se、CdS、 ZnO_2 、OPC（有机感光物质）和 α -Si。感光元件可以优选有表层。

例如，例如由硒或非晶态硅组成的无机感光元件可以具有主要由树脂组成的保护层；功能分离型有机图像承载元件可以具有电荷输送层作为由电荷输送物质和树脂组成的表层；而且这种图像承载元件可以还具有在电荷输送层上形成的上述保护层。通过下列方法可以使表层具有释放性质：

- (1) 使用低表面能的材料作树脂本身形成该层，
- (2) 添加添加剂以产生抗水性或亲脂性，或
- (3) 分散具有高释放性能的粉末状材料。

例如，在方法（1）中，将含氟取代基和/或含硅氧烷取代基引入树脂结构中；在方法（2）中，使用表面活性剂作为添加剂；和在方法（3）中，使用含氟原子的化合物例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟化碳等等。

通过这种方法，感光元件表面的水接触角可以调节到85度或以上，以便更大地改进色调剂的可转印性和感光元件的耐久性。水接触角可以优选地为不小于90度。

上述方法中，方法（3）是有利的，其中释放的含氟树脂的粉末分散在最外层中。作为含氟树脂，聚四氟乙烯是尤其有利的。

通过在感光元件的最外面上形成由分散在粘合剂树脂中的粉末组成的层，或如果有机感光元件主要由树脂组成。通过将粉末分散在它的最外层（没有附加的表层），这样可以将这种粉末混入表面上。加入粉末的数量基于表层重量可以优选为1%到60%（按重量计算），更优选为2%到50%（按重量计算）。如果数量小于1%（按重量计算），会降低色调剂的可转印性，和感光元件耐久性的改进可能会不够，而如果数量超过60%（按重量计算），会降低薄膜的强度或会减少进入感光元件中光的数量，这是不利的。

通过降落型接触角测试器（例如，接触角测试器，型号CA-X，Kyowa Kaimen Kagaku株式会社制造）测量该接触角。该接触角定义为在水自由液面开始与感光元件接触时刻由液面和感光元件表面形成的角（液体内部的角）。在室温（大约25℃）下进行测量。在后面的叙述的实施例中，用这样的方式进行测量。

本发明的成像方法是直接充电方法，其中将充电装置与感光元件直接接触。直接充电方法产生较少的臭氧。这是有利的，且与利用电晕放电的方法比较，施加到感光元件表面上的负荷大。在使用电晕放电的方法中充电元件没有与感光元件接触。本发明的上述构成对显著地改善感光元件使用寿命产生有利的作用，且是优选方案之一。

在本发明中使用的更优选的感光元件实施方案描述如下。感光元件最外表面层的体积电阻率可以优选为 1×10^9 到 $1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ ，因为在本发明中它可以带来更优选的充电性能。在基于直接注入电荷的充电系统中，通过降低作为要充电的物体的感光元件的电阻，可以有效地注入和释放电荷。为了这些目的，最外表面层的体积电阻率优选不高于 $1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ 。另一方面，为了使图像承载元件保留潜像一定的时间，最外表面层的体积电阻率优选为不低于 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 。最外表面层的体积电阻率可以更优选地为 1×10^9 到 $1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ ，因为即使对于较高的处理速度的装置来说，它也产生足够的充电性能。

作为构造的优选实施例之一，感光元件可以有层型结构的感光层，其中在导电的基底上以指定的顺序形成电荷产生层和电荷输送层。

导电的基底可以是由金属例如铝或不锈钢制成的圆筒或薄膜形式；具有铝合金或氧化铝-氧化锡合金涂层的塑料；没有导电粒子的纸或塑料；或具有导电聚合物的塑料。

在这些材料的导电基底上，可以具有胶层，以便改善感光层的粘附，改善感

光层的涂层性能，保护基底。掩盖了基底上的缺点，改善电荷从基底注入，以及保护感光层以防电击穿。例如，胶层可以由下列材料形成：例如聚乙烯醇、聚N-乙烯基咪唑、聚环氧乙烷、乙基纤维素、甲基纤维素、硝酸纤维素、乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、酚醛树脂、酪蛋白、聚酰胺、共聚合尼龙、清漆、明胶、聚氨酯和氧化铝。通常，胶层的厚度可以为0.1到10 μm ，优选为0.1到3 μm 。

电荷产生层可以由下列电荷产生材料形成：例如偶氮染料、酞菁染料、靛蓝染料、花染料、多环的醌染料、squarilium染料、吡喃鎓盐、噻喃鎓盐、三苯甲烷染料；和无机材料例如硒和非晶态硅。这件材料可以分散在适合的粘结剂中，且通过汽相淀积可以涂敷或应用由此制备的分散体，以形成电荷产生层。该粘结剂可以选自各式各样的粘合剂树脂。例如，该粘合剂树脂包括聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、酚醛树脂、硅氧烷树脂、环氧树脂和醋酸乙烯酯树脂。包含在电荷产生层中的粘结剂的含量可以优选为80%（按重量计算）或较少，且更优选为0到40%（按重量计算）。电荷产生层的厚度可以优选为5 μm 或较少，更优选为0.05到2 μm 。

电荷产生层具有在存在电场的情况下从电荷产生层接收电荷载流子和输送电荷载流子的作用。该电荷输送层可以用这样的方式形成。其中适合的电荷输送材料，如果需要，与粘合剂树脂一起可以溶于溶剂中，接着涂敷该溶液。电荷输送层的厚度通常可以为5到40 μm 。例如，电荷输送材料包括在主链或侧链上有诸如亚联苯基、蒽、芘或菲等结构的多环芳香化合物；含氮的环状化合物例如咪唑、吡唑、噁二唑和吡唑啉；脲化合物、苯乙烯基化合物、硒、硒-碲、非晶态硅和硫化碲。例如，用于分散电荷输送材料的粘合剂树脂包括树脂例如聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂和聚酰胺树脂；和有机光电导性聚合物，例如聚N-乙烯基吡唑和聚乙烯基蒽。

也可以形成保护层作为表面层。保护层可以由下列树脂形成：例如聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂或这些树脂的硬化产品。可以单独使用或以两种或多种树脂组合形式使用这些树脂。导电的细粒子可以分散进入保护层的树脂中，调节体积电阻率。导电的细粒子的例子可以有金属或金属氧化物的细粒子，优选超细粒子例如氧化锌、二氧化钛、氧化锡、氧化镉、氧化铜、氧化钼、涂有氧化锡的二氧化钛、涂有锡的氧化铜、涂有镉的氧化锡和氧化镉。

可以单独使用或以两种或多种材料组合形式使用这些材料。

通常，当导电的细粒子分散在保护层中时，粒子的粒径应该优选小于入射光的波长，以免由于分散粒子的存在使入射光散射。因此，分散在本发明保护层中的导电细粒子粒径可以优选为不大于 $0.5\mu\text{m}$ 。导电细粒子的含量基于保护层的总重量可以优选为2到90%（按重量计算），且更优选为5到80%（按重量计算）。保护层的厚度可以优选为 0.1 到 $10\mu\text{m}$ ，且更优选为 1 到 $7\mu\text{m}$ 。

通过涂敷法，例如树脂分散体液体的喷涂、射束涂敷或渗透（浸渍）涂敷可以形成表面层。

在本发明中测量图像承载元件最外表面层的体积电阻率的方法可以包括一种方法，其中在表面沉积金的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜上形成与图像承载元件最外表面层有相同组成的层，在 23°C 和施加 100V 电压的65%的环境下使用体电阻测量仪器（4140B pA METER, Hewlett Packard有限公司制造）测量该层的电阻率。

下面具体地描述优选应用于本发明成像方法的接触转印步骤。在本发明中，接受从图像承载元件上转印的色调剂图像的转印材料可以是中间转印元件例如转印鼓。在那种情况下，色调剂图像可以从中间转印元件再转印到转印材料例如纸上，获得色调剂图像。接触转印步骤意思是指当感光元件通过插入转印材料与转印元件接触时，磁性色调剂的图像静电转印到转印材料上的步骤。转印元件可以有优选不低于 2.9 牛顿/米（ 3 克/厘米），更优选不低于 19.6 牛顿/米（ 20 克/厘米），最优选为 19.6 牛顿/米（ 20 克/厘米）到 78.4 牛顿/米（ 80 克/厘米）的线压力作为接触压力。如果作为接触压力的线压力低于 2.9 牛顿/米（ 3 克/厘米），在转印介质的传送中势必会不利地出现图象重合不良和错误的转印。

在接触转印步骤中转印元件可以为转印辊或转印带。转印辊构造的例子如图3所示。转印辊34由至少一个心轴34a和导电弹性层34b组成。导电的弹性层34b由弹性材料例如聚氨酯橡胶、表氯醇橡胶等等组成。其中分散了体积电阻率为大约 10^6 到 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 的导电材料例如碳。用转印偏压电源35施加转印偏压。

本发明的接触转印法对使用表面上具有有机化合物的感光元件的成像装置特别有效。这是因为当感光元件的表面层是由有机化合物形成时，感光元件对色调剂粒子中的粘合剂树脂比使用无机材料的其它感光元件有较强的粘合力，势必降低转印性能。

在应用本发明的接触转印法的情况下，例如，作为感光元件的表面材料的有机化合物包括：硅氧烷树脂、偏二氯乙烯、乙烯-氯乙烯、苯乙烯-丙烯腈、苯乙烯基-异丁烯酸甲酯、苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯。该表面材料不局限于这些材料，可以使用共聚物或与其它单体或上述粘合剂树脂的混合材料。

使用接触转印法的本发明成像方法对使用直径小到50mm或以下的感光元件的成像装置特别有效。这是因为小直径的感光元件相对于相同线压力可以具有大的曲率，易于在接触区产生压力集中。虽然认为在带状感光元件中也可以出现相同现象，但是本发明对在转印区使用曲率半径不大于25毫米的感光元件的成像装置也有效。在本发明的成像方法中，为了获得无图像模糊的高质量的图像，在磁性色调剂携带元件上可以优选形成磁性色调剂涂层，以便使层厚度小于在磁性色调剂携带元件和感光元件之间的最近距离（在S-D之间），在显影步骤中可以使色调剂图像显影，其中在施加交流电压时进行显影。也就是说，通过层厚度调节元件调节色调剂携带元件上的磁性色调剂量，可以使得在色调剂携带元件上形成的色调剂层厚度小于在感光元件和色调剂携带元件之间的最小间隙，用与色调剂携带元件通过插入的磁性色调剂接触的弹性元件可以控制层厚度调节元件，因为考虑到要获得均匀充电的磁性色调剂，所以这是特别优选的。

由于上述原因，在色调剂携带元件上可以优选形成5到50克/平方米的磁性色调剂层。如果在色调剂携带元件上色调剂数量小于5克/平方米，那么难以获得足够的图像密度，而且在磁性色调剂层上会出现不均匀，这是由于磁性色调剂的过度充电。另一方面，如果在色调剂携带元件上色调剂数量大于50克/平方米，那么势必会出现色调剂散射。

在本发明中使用的色调剂携带元件可以优选是由金属或合金例如铝或不锈钢制成的导电圆筒（显影辊）。该导电圆筒可以由具有足够机械强度和导电率的树脂组合物形成。且可以使用由导电橡胶制成的辊。色调剂携带元件不局限于如上所述的圆筒，且可以以驱动旋转的环形带形式使用。

用于本发明的色调剂携带元件可以优选有0.2到3.5微米的表面粗糙度（按照JIS中心线平均粗糙度（Ra））。如果Ra值小于 $0.2\mu\text{m}$ ，在色调剂携带元件上的电荷量势必会较高，并引起显影性能的降低。如果Ra值超过 $3.5\mu\text{m}$ ，在色调剂携带元件上色调剂涂层势必会不均匀，因此在复印的图像上产生不均匀的密度。



更优选地，表面粗糙度可以为0.5到3.0 μm 。

在本发明中，色调剂携带元件上的表面粗糙度 R_a 符合按照JIS表面粗糙度“JIS B 0601”用纵断面分析器（商品名称 SURFCORDER SE-30H, Kabushiki Kaisha Kosaka Kenkyusho制造）测量的中心线平均粗糙度。更准确地说，从粗糙度曲线上截取2.5毫米的部分，沿它的中心线方向调整测量长度，当用X轴表示该截取部分的中心线，用Y轴表示纵向扩大的方向，用 $y = f(x)$ 表示粗糙度曲线时，根据下列表达式确定的和在测微计（ μm ）显示的值是表面粗糙度 R_a 。

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

例如，通过改变色调剂携带元件表面层的磨耗状态，或将球状的碳粒子、细小的碳粒子或石墨加入到色调剂携带元件的表面层上，可以将在本发明中色调剂携带元件的表面粗糙度 R_a 控制到上述范围。

因为本发明的磁性色调剂具有高的充电能力，在显影的时候可以优选地控制色调剂的总电荷量。本发明色调剂携带元件可以优选地具有用树脂层覆盖的表面，其中分散了导电的细粒子和/或润滑剂。

包含在色调剂携带元件的涂层或覆盖层中的导电细粒子在经过11.7Mpa（120千克/厘米²）压力的加压下可以优选地具有不大于0.5 Ωcm 的电阻率。导电的细粒子可以优选为碳细粒子、碳细粒子和结晶性石墨的混合物，或结晶性石墨。而且，导电的细粒子可以优选地具有0.005到10 μm 的粒径。

例如，用于树脂层的树脂包括：热塑性树脂，例如苯乙烯树脂、乙烯基树脂、聚醚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、纤维素树脂和丙烯酸树脂；和热固性树脂或可光致固化的树脂，例如环氧树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、脲树脂、硅氧烷树脂和聚酰亚胺树脂。

在它们之中，优选的树脂可以是具有释放特性的树脂，例如硅氧烷树脂和氟树脂，或具有极好机械性能的树脂，例如聚醚砜、聚碳酸酯、聚苯醚、聚酰胺、酚醛树脂、聚酯、聚氨酯和苯乙烯树脂。可以特别优选酚醛树脂。

可以优选使用的导电细粒子量为3到20重量份（基于10重量份的树脂成分）。当细小的碳粒子和石墨粒子组合使用时，可以优选使用的细小的碳粒子量为1到50重量份（基于10重量份的石墨粒子）。其中分散了导电的细小粒子的磁性色调剂携带元件的该树脂层可以优选具有 10^6 到 $10^8 \Omega\text{cm}$ 的体积电阻率。

在本发明中，携带磁性色调剂的色调剂携带元件表面可以按照与图像承载元件表面相同方向或相反方向移动。当色调剂携带元件的移动方向与图像承载元件表面的方向相同时，前者相对于后者的比例可以优选为100%或以上。如果前者小于100%，那么势必降低获得的图像质量。移动速度比越高，供应给显影区色调剂的量越大，色调剂粘附潜像和从潜像除去的频率越高。在图像承载元件上从不必要的区域擦去色调剂，并传送给必要的区域。重复擦去和传送色调剂的结果可以获得忠实于潜像的图像。更具体地说，色调剂携带元件表面的移动速度可以优选为图像承载元件表面的移动速度的1.05到3.0倍。

色调剂携带元件可以优选地与图像承载元件相对以100到1,000 μm 间隙或间隔配置。如果色调剂携带元件和图像承载元件之间的间距小于100 μm ，难以使成批生产的成像装置满足稳定的成像性能，因为间隔的细微变化可以大大地影响色调剂的显影性能。如果色调剂携带元件和图像承载元件之间的间距大于1,000 μm ，那么色调剂在图像承载元件上不能令人满意地跟随潜像，因此势必引起分辨性能退化，图像密度减小和图像质量降低。更优选地，间隔可以为120到500 μm 。

在本发明的成像方法中，显影步骤可以优选地包括：将交变电场作为显影偏压 (V_1) 施加到色调剂携带元件上，使色调剂传送到感光元件的潜像上，形成色调剂图像。在这种情况下，施加的显影偏压可以是将交变电场叠加到直流电压上形成的电压。

使用的交变电场可以有波形，例如正弦波形、矩形波形、三角波形等等。也可以使用脉冲波，其是由周期性地打开或关闭直流电源而形成的。因此，交变电场的波形可以是其中周期性地改变电压值的偏压。

在携带色调剂的色调剂携带元件和图像承载元件之间，也可以优选地施加至少用峰-峰电场强度为 3×10^6 到 10×10^6 伏/米且频率为500到5,000赫兹的交变电场作为显影电压。

在本发明中，可以优选地用图像曝光装置在图像承载元件的带电表面上进行形成静电潜像的步骤。形成静电潜像的图像曝光装置不局限于形成数字潜像的激光扫描曝光装置，不仅可以是其它的发光元件例如通常的模拟图像曝光和发光二极管，而且可以是发光元件例如荧光灯和液晶开关的组合，只要它们能形成与图像信息相对应的静电潜像。

在下文中，与制备实施例和实施例一起更进一步具体地详细描述本发明。然而，这些制备实施例和实施例并不是有意限制本发明。在混合物中的份数全部是重量份。

〈1〉磁性材料

表面处理的磁性材料的制备实施例1

将氢氧化钠溶液与硫酸亚铁水溶液（其量对亚铁离子为1.0到1.1当量）混合制备含氢氧化亚铁的水溶液。

当水溶液的pH保持在大约9时，在80到90℃下吹入空气进行氧化反应，制备用于晶种生产的浆料溶液。

其次，将0.9到1.2当量（对于初始碱量（氢氧化钠的钠成分））的硫酸亚铁水溶液加入到所得到的浆料溶液中后，在浆料pH保持在大约8的同时，通过吹入空气再使其进行氧化反应，然后将氧化反应之后获得的磁性氧化铁细粒子冲洗、过滤，然后一次取出。此时，取出少量含水样品，并测量含水量。然后，不需干燥，再将该含水样品分散在另外的含水介质中，调节再分散溶液的pH大约为6。当充足地搅拌时，将2.0重量份的硅烷偶联剂[$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]加入到100重量份的磁性氧化铁细粒子中（从含水样品的重量中减去所含水的重量来计算磁性氧化铁细粒子的量）进行偶联处理。按照常规的方式冲洗、过滤和干燥制备的疏水氧化铁细粒子，然后把轻微聚结的细粒子磨成粉，获得表面处理的磁性材料1。该磁性材料的疏水程度为85%。

表面处理的磁性材料的制备实施例2

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了使用 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 作为硅烷偶联剂之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料2。获得的磁性材料的疏水程度为78%。

表面处理的磁性材料的制备实施例3

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了使用 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 作为硅烷偶联剂之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料3。获得的磁性材料的疏水程度为93%。

表面处理的磁性材料的制备实施例4

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了偶联剂的加入量为1.7重量份之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料4。获得的磁性材料

的疏水程度为75%。

表面处理的磁性材料的制备实施例5

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了偶联剂的加入量为1.5重量份之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料5。获得的磁性材料的疏水程度为69%。

表面处理的磁性材料的制备实施例6

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了偶联剂的加入量为1.3重量份之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料6。获得的磁性材料的疏水程度为62%。

表面处理的磁性材料的制备实施例7

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了偶联剂的加入量为1.0重量份之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料7。获得的磁性材料的疏水程度为55%。

表面处理的磁性材料的制备实施例8

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了偶联剂的加入量为0.7重量份之外，用和制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料8。获得的磁性材料的疏水程度为42%。

表面处理的磁性材料的制备实施例9

除了在合成磁性氧化铁粒子的时候增加硫酸亚铁水溶液的加入量和减少吹入空气量之外，用和表面处理的磁性材料的制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料9。获得的磁性材料的疏水程度为78%。

表面处理的磁性材料的制备实施例10

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，除了调节氢氧化钠溶液的加入量和反应条件，且偶联剂的加入量为1.0重量份之外，用和表面处理的磁性材料的制备实施例1相同的方法获得表面处理的磁性材料10。获得的磁性材料的疏水程度为86%。

表面处理的磁性材料的制备实施例11

在表面处理的磁性材料的制备实施例10中，除了再调节氢氧化钠溶液的加入量和反应条件，且偶联剂的加入量为0.8重量份之外，用和表面处理的磁性材料的制备实施例10相同的方法获得表面处理的磁性材料11。获得的磁性材料的疏水

程度为82%。

表面处理的磁性材料的制备实施例12

通过进行氧化反应，然后在完成氧化反应后，冲洗、过滤和干燥制备的磁性细粒子，然后用和表面处理的磁性材料的制备实施例1相同的方法把聚结的粒子磨成粉，获得磁性材料。之后，在蒸汽相中，用0.7重量份的 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 处理100重量份获得的磁性材料，获得表面处理的磁性材料12。处理剂和获得的表面处理的磁性材料的疏水程度在表1中所示。

表面处理的磁性材料的制备实施例13

在表面处理的磁性材料的制备实施例1中，当调节氢氧化钠溶液的加入量和反应条件时，进行氧化反应，然后在完成氧化反应时，冲洗、过滤和干燥制备的磁性细粒子，获得磁性材料。之后，将100重量份获得的磁性材料分散在含5.0重量份 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂的甲苯溶液中，然后在100℃经过热处理3小时，并干燥处理以获得表面处理的磁性材料13。处理剂和获得的表面处理的磁性材料的疏水程度在表1中所示。

表面处理的磁性材料的制备实施例14

通过进行氧化反应，然后在完成氧化反应后，用和表面处理的磁性材料的制备实施例1相同的方法冲洗、过滤和干燥制备的磁性细粒子，获得磁性材料。之后，将获得的磁性材料装入另外的含水介质中，调节所得到的含水介质的pH大约为6，将0.7重量份的正- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 加入到100重量份的磁性材料中，同时充分地搅拌进行偶联处理，然后按照常规的方式冲洗、过滤和干燥制备的表面处理的磁性材料。然后把聚结的细粒子磨成粉，获得表面处理的磁性材料14。处理剂和获得的表面处理的磁性材料的疏水程度在表1中所示。

磁性材料的制备实施例A

通过进行氧化反应，然后在完成氧化反应后，冲洗、过滤和干燥制备的磁性细材料，然后用和表面处理的磁性材料的制备实施例1相同的方法把聚结的粒子磨成粉，获得磁性材料A。

<2>导电的细粉末

导电的细粉末实施例1

导电的细粉末1是体积—平均粒径为 $2.6\mu\text{m}$ 的细粒状的氧化锌（电阻为 $1,500\Omega\text{cm}$ ），其中3.8%（按体积）有 $0.5\mu\text{m}$ 或较小的粒径，0%（在数目上）在粒子

分布中有 $5\mu\text{m}$ 或较大的粒径，且是通过将细粒状的氧化锌空气分选而获得的（通过压力使电阻为 $80\Omega\text{cm}$ 和初级粒径为 0.1 到 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化锌初级粒子粒化而成，颜色呈白色），其中该细粒状氧化锌的体积—平均粒径为 $3.9\mu\text{m}$ ， 5.4% （按体积）具有 $0.5\mu\text{m}$ 或较小的粒径，且 9% （在数目上）在粒子分布中具有 $5\mu\text{m}$ 或较大的粒径。

该导电的细粉末1由 0.1 到 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化锌初级粒子和 1 到 $5\mu\text{m}$ 的附聚物组成。这用 $3,000$ 和 $30,000$ 放大倍数的扫描电子显微镜可观察到。

用X-Rite公司制造的310 T透射型光密度计在波长为 740 纳米的范围内测量测量透射率和使用 740 纳米的发射光光源（相当于使用 740 纳米波长的激光束扫描器曝光）使成像装置中的图像曝光，发现导电的细粉末1的透射率大约为 35% 。

导电的细粉末实施例2

通过空气分选经氧化锡—锡表面处理的硼酸铝（体积—平均粒径为 $2.6\mu\text{m}$ ），除去粗粒子，然后反复分散在含水介质中，并过滤除去细粒子，获得体积—平均粒径为 $3.3\mu\text{m}$ 的灰白色导电的细粉末（电阻为 $40\Omega\text{cm}$ ），其中 0.3% （按体积）具有 $0.5\mu\text{m}$ 或较小的粒径，而 1% （在数目上）在粒子分布中具有 $5\mu\text{m}$ 或较大的粒径，获得的导电细粉末被设定为导电细粉末2。

<3>磁性色调剂

磁性色调剂1的生产

将 451 克 $0.1\text{ M-Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液加入到 709 克离子交换水中，加热该所得到的溶液到 60°C ，然后加入 67.7 克 1.0 M-CaCl_2 水溶液，制备含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的含水介质。

苯乙烯	78份
丙烯酸正丁酯	22份
二乙烯基苯	0.5份
饱和聚酯树脂（数均分子量为 $10,000$ ：酸值为 10 mgKOH/克 ）	5份
负电荷控制剂（单偶氮染料型铁化合物）	1份
表面处理的磁性材料1	90份

使用Mitsui Miike化工机械有限公司生产的磨碎器将上述材料均匀地分散和混合。将该单体组合物加热到 60°C ，然后再将 10 份酯蜡（最高温度值为 72°C ，相应于DSC的最高热吸收峰值）混合、搅拌并溶于该组合物中，然后再溶解 5 重量份聚合引发剂 $2,2'$ -偶氮双（ $2,4$ -二甲基戊腈）[在于 60°C 下 $t_{1/2}=140$ 分钟条

件下]。

将上述可聚合的单体体系加入到上述含水介质中，在60℃和N₂气氛条件下用TK型均质混匀机（Tokushukika有限公司生产）以每分钟10,000转数搅拌15分钟以进行粒化。然后，在60℃下使所得到的混合物进行反应6小时，同时用桨型搅拌桨叶不断地搅拌。然后，将液体温度升温到80℃，并不断地搅拌该混合物4小时。完成反应时，在80℃下进行蒸馏2小时，然后冷却所得到的悬浮液，与盐酸混合以溶解分散剂，经过过滤、冲洗和干燥处理获得重均粒径为7.3 μm的磁性色调剂粒子1。

用Henshel混合器（Mitsui Miike化工机械有限公司生产）将100份获得的磁性色调剂粒子、1.0份疏水的二氧化硅细粉末和1.5份导电的细粉末1以搅拌桨叶的圆周速度为40 米/秒混合3分钟，制备重均粒径（D₄）为7.3 μm的磁性色调剂1，其中疏水的二氧化硅细粉末是用六甲基二硅氮烷，然后用硅油处理数均初级粒径为9纳米的二氧化硅细粉末制备的，其处理之后的BET值为200 平方米/克。磁性色调剂1的物理性能示于表2中。磁性色调剂1的重均粒径（D₄）与数均粒径（D₁）之比（D₄/D₁）为1.22。

磁性色调剂2的生产

除了使用导电的细粉末2代替导电的细粉末1之外，用和磁性色调剂1的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂2。磁性色调剂2的物理性能示于表2中。

磁性色调剂3的生产

除了不使用导电的细粉末1之外，用和磁性色调剂1的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂3。磁性色调剂3的物理性能示于表2中。

磁性色调剂4的生产

除了使用表面处理的磁性粉末2之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂4。磁性色调剂4的物理性能示于表2中。

磁性色调剂5的生产

除了使用表面处理的磁性粉末3之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂5。磁性色调剂5的物理性能示于表2中。

磁性色调剂6的生产

除了使用表面处理的磁性粉末4之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂6。磁性色调剂6的物理性能示于表2中。

磁性色调剂7的生产

除了使用表面处理的磁性粉末5之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂7。磁性色调剂7的物理性能示于表2中。

磁性色调剂8的生产

除了使用表面处理的磁性粉末6之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂8。磁性色调剂8的物理性能示于表2中。

磁性色调剂9的生产

除了使用表面处理的磁性粉末7之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂9。磁性色调剂9的物理性能示于表2中。

磁性色调剂10的生产

除了使用表面处理的磁性粉末8之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂10。磁性色调剂10的物理性能示于表2中。

磁性色调剂11的生产

除了使用表面处理的磁性粉末9之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂11。磁性色调剂11的物理性能示于表2中。

磁性色调剂12的生产

除了使用表面处理的磁性粉末10之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂12。磁性色调剂12的物理性能示于表2中。

磁性色调剂13的生产

将501克0.1 M- Na_3PO_4 水溶液加入到809克离子交换水中，加热该所得到的溶液到60℃，然后逐渐地加入67.7克1.07 M- CaCl_2 水溶液，制备含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的含水介质。

苯乙烯	80重量份
丙烯酸正丁酯	20重量份
二乙烯基苯	0.5重量份
不饱和聚酯树脂（数均分子量为18,000：酸值为10 mgKOH/克）	2重量份
饱和聚酯树脂（数均分子量为17,000：酸值为10 mgKOH/克）	3重量份
负电荷控制剂（单偶氮染料型铁化合物）	1重量份
表面处理的磁性材料10	90重量份
酯蜡（温度值为72℃，对应于DSC的最高热吸收峰值）	

5重量份

使用磨碎器 (Mitsui Miike 化工机械有限公司生产的) 将上述材料均匀地分散和混合。

将该单体组合物加热到60℃, 然后再将6份酯蜡 (最高温度值为72℃, 对应于DSC的最高热吸收峰值) 混合、搅拌并溶于该组合物中, 然后再溶解3重量份聚合引发剂2, 2'-偶氮双 (2, 4-二甲基戊腈) [在于60℃下 $t_{1/2} = 140$ 分钟条件下]。

将上述可聚合的单体体系加入到上述含水介质中, 在60℃和 N_2 气氛条件下用TK型均质混匀机 (Tokushukika 有限公司生产) 以每分钟10, 000转数搅拌15分钟以进行粒化。然后, 在60℃下使所得到的混合物进行反应6小时, 同时用桨型搅拌桨叶不断地搅拌。然后, 将液体温度升温到80℃, 并不断地搅拌该混合物4小时。完成反应时, 在80℃下进行蒸馏2小时, 然后冷却所得到的悬浮液, 与盐酸混合以溶解分散剂, 经过过滤、冲洗和干燥处理获得重均粒径为 $6.8 \mu m$ 的磁性色调剂粒子。

用Henshel混合器 (Mitsui Miike 化工机械有限公司生产) 以40 米/秒的搅拌桨叶的圆周速度将100重量份获得的磁性色调剂粒子与1.0重量份在生产磁性色调剂1中使用的二氧化硅混合, 制备磁性色调剂13。磁性色调剂13的物理性能示于表2中。

磁性色调剂14的生产

将501克0.1 M- Na_3PO_4 水溶液加入到809克离子交换水中, 加热该所得到的溶液到60℃, 然后逐渐地加入67.7克1.07 M- $CaCl_2$ 水溶液, 制备含 $Ca_3(PO_4)_2$ 的含水介质。

苯乙烯

78重量份

丙烯酸正丁酯

22重量份

二乙烯基苯

0.3重量份

不饱和聚酯树脂 (数均分子量为18, 000: 酸值为10 mgKOH/克) 1重量份

饱和聚酯树脂 (数均分子量为17, 000: 酸值为10 mgKOH/克) 4重量份

负电荷控制剂 (单偶氮染料型铁化合物) 1重量份

表面处理的磁性材料10 100重量份

使用磨碎器 (Mitsui Miike 化工机械有限公司生产的) 将上述材料均匀地分散和混合。 将该单体组合物加热到60℃, 然后再将10份酯蜡 (最高温度值为72

℃，对应于DSC的最高热吸收峰值）混合、搅拌并溶于该组合物中，然后再溶解3重量份聚合引发剂2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈) [在于60℃下 $t_{1/2} = 140$ 分钟条件下]。

将上述可聚合的单体体系加入到上述含水介质中，在60℃和 N_2 气氛条件下用TK型均质混匀机（Tokushukika有限公司生产）以每分钟10,000转数搅拌15分钟以进行粒化。然后，在60℃下使所得到的混合物进行反应6小时，同时用桨型搅拌桨叶不断地搅拌。然后，将液体温度升温到80℃，并不断地搅拌该混合物4小时。完成反应时，在80℃下进行蒸馏2小时，然后冷却所得到的悬浮液，与盐酸混合以溶解分散剂，经过过滤、冲洗和干燥处理获得重均粒径为 $7.0\mu m$ 的磁性色调剂粒子。

用Henshel混合器（Mitsui Miike化工机械有限公司生产）以40米/秒的搅拌桨叶的圆周速度将100重量份获得的磁性色调剂粒子与1.0重量份在生产磁性色调剂1中使用的二氧化硅混合3分钟，制备磁性色调剂14。磁性色调剂14的物理性能示于表2中。

磁性色调剂15的生产

除了使用表面处理的磁性材料11之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂15。磁性色调剂15的物理性能示于表2中。

磁性色调剂16的生产

苯乙烯	65.0重量份
丙烯酸2-乙基己基酯	35.0重量份
二乙烯基苯	0.5重量份
磁性材料1	98.0重量份
用于磁性色调剂1的饱和聚酯	10重量份

用磨碎器使上述材料均匀地分散和混合。然后，将所得到的组合物加热到60℃，然后再将10重量份在生产磁性色调剂1中使用的酯蜡和3.5重量份2,2'-偶氮双(异丁腈)混合、搅拌和溶解于该组合物中。

然后，在将650重量份胶态水溶液（含4%（按重量计算）的磷酸三钙）加热到60℃之后，加入222重量份上述可聚合的单体体系，然后在室温下用TK型均质混匀机以每分钟10,000转数使所得到的混合物乳化3分钟。

然后，在85℃下使所得到的混合物进行反应10小时，同时在氮保护气氛中不

断地搅拌，然后冷却到室温，获得磁性色调剂粒子分散体。

接着，将13.0重量份的苯乙烯、7.0重量份的丙烯酸2-乙基己基酯、0.4重量份的2,2'-偶氮双(异丁腈)、0.2重量份的二乙烯基苯、和0.1重量份的月桂基硫酸钠加入到20重量份的水中，使用超声波均质机分散，获得40.7重量份的水乳液。

将获得的乳液滴加到上述磁性色调剂粒子分散体中以溶胀该粒子。然后，在氮气气氛中搅拌该混合物，并在85℃下进行反应10小时。然后，冷却所得到的悬浮液，与盐酸混合以溶解分散介质，并经过过滤、冲洗和干燥处理获得重均粒径为7.8 μm的磁性色调剂粒子2。

用Henshel混合器(Mitsui Miike化工机械有限公司生产)将100重量份获得的磁性色调剂粒子2与0.2重量份的磁性材料1以及1.0重量份在生产磁性色调剂1中使用的二氧化硅混合，制备磁性色调剂16。磁性色调剂16的物理性能示于表2中。

磁性色调剂17的生产(对比例)

用Henshel混合器(Mitsui Miike化工机械有限公司生产)将100重量份在生产磁性色调剂16时获得的磁性色调剂粒子2与1.0重量份在生产磁性色调剂1中使用的二氧化硅混合，制备磁性色调剂17。磁性色调剂17的物理性能示于表2中。

磁性色调剂18的生产(对比例)

除了使用表面处理的磁性材料12之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂18。磁性色调剂18的物理性能示于表2中。

磁性色调剂19的生产(对比例)

除了使用表面处理的磁性材料13之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂19。磁性色调剂19的物理性能示于表2中。

磁性色调剂20的生产(对比例)

除了使用表面处理的磁性材料14之外，用和磁性色调剂3的制备实施例相同的方法制备磁性色调剂20。磁性色调剂20的物理性能示于表2中。

磁性色调剂21的生产(对比例)

苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物(重量比为78/22)	100重量份
饱和聚酯树脂(数均分子量为10,000; 酸值为10 mgKOH/克)	5重量份
负电荷控制剂(单偶氮染料型铁化合物)	1重量份

表面处理的磁性材料1

90重量份

用于实施例1的酯蜡

10重量份

用混合器将上述材料混合，用于100℃下加热的双螺杆挤压机熔化和捏和该混合物，用锤磨机粗糙地压碎该冷却了的捏和材料，用喷射磨机粗糙地压碎的混合物磨成粉，然后空气分选所得到的细磨碎的材料，得到重均粒径为 $8.4\mu\text{m}$ 的色调剂粒子。用Henshel混合器以40米/秒的搅拌桨叶的圆周速度将1.0重量份在生产磁性色调剂1中使用的二氧化硅与100重量份获得的色调剂粒子混合3分钟，制备磁性色调剂21。磁性色调剂21的物理性能示于表2中。

在79.6 kA/m的磁场下上述各磁性色调剂的磁性强度全部在24到26 Am^2/kg 之内。每种磁性色调剂的树脂组分中THF不溶物质为15到30%，用凝胶渗透色谱法测量，所有色调剂的分子量分布的主峰的峰值分子量是在17,000到30,000之内。

磁性色调剂22的生产

用Henshel混合器（Mitsui Miike化工机械有限公司生产）将0.8份疏水的二氧化硅细粉末与100份用磁性色调剂1的生产制备的色调剂粒子1以搅拌桨叶的圆周速度为40 米/秒混合3分钟，制备磁性色调剂22，其中疏水的二氧化硅细粉末是用六甲基二硅氮烷处理数均初级粒径为7纳米的二氧化硅细粉末制备的，其处理之后的BET值为280 平方米/克。磁性色调剂22的物理性能示于表3中。

磁性色调剂23的生产

用Henshel混合器（Mitsui Miike化工机械有限公司生产）以搅拌桨叶的圆周速度为40 米/秒将2.5份疏水的二氧化硅细粉末与100份由生产磁性色调剂1制备的色调剂粒子1混合3分钟，制备磁性色调剂23，其中疏水的二氧化硅细粉末是用六甲基二硅氮烷处理数均初级粒径为45纳米的二氧化硅细粉末制备的，其处理之后的BET值为40平方米/克。磁性色调剂23的物理性能示于表3中。

磁性色调剂24的生产

用Henshel混合器（Mitsui Miike化工机械有限公司生产）将4.0份疏水的二氧化硅细粉末与100份用磁性色调剂1的生产制备的色调剂粒子1以搅拌桨叶的圆周速度为40 米/秒混合3分钟，制备磁性色调剂24，其中疏水的二氧化硅细粉末是用六甲基二硅氮烷处理数均初级粒径为90纳米的二氧化硅细粉末制备的，其处理之后的BET值为25 平方米/克。磁性色调剂24的物理性能示于表3中。

磁性色调剂25的生产

除了将Henshel混合器搅拌桨叶的圆周速度控制在30米/秒和进行混合2分钟之外，用和生产磁性色调剂1相同的方法制备磁性色调剂25。磁性色调剂25的物理性能示于表3中。

磁性色调剂26的生产

除了将Henshel混合器搅拌桨叶圆周速度控制在20米/秒和进行混合1分钟之外，用和生产磁性色调剂1相同方法制备磁性色调剂26。磁性色调剂26的物理性能示于表3中。

磁性色调剂27的生产

除了将Henshel混合器搅拌桨叶的圆周速度控制在40米/秒和进行混合10分钟之外，用和生产磁性色调剂1相同的方法制备磁性色调剂27。磁性色调剂27的物理性能示于表3中。

磁性色调剂28的生产

除了将表面处理的磁性材料的数量调整为40重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂28。磁性色调剂28的物理性能示于表3中。

磁性色调剂29的生产

除了将表面处理的磁性材料的数量调整为160重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂29。磁性色调剂29的物理性能示于表3中。

在79.6 kA/米的磁场下各上述磁性色调剂的磁性强度为：磁性色调剂28的磁性为16.1 Am²/千克，磁性色调剂29的磁性强度为36.0 Am²/千克，其余的色调剂的磁性强度是在24到26 Am²/千克之内。每种磁性色调剂的树脂组分中的THF不溶物质为15到30%，通过凝胶渗透色谱法测量，所有色调剂的分子量分布的主峰的峰值分子量是在17,000到30,000之内。

磁性色调剂30的生产

除了将酯蜡的数量调整为0.8重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂30。磁性色调剂30的物理性能示于表4中。

磁性色调剂31的生产

除了将酯蜡的数量调整为35重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂31。磁性色调剂31的物理性能示于表4中。

磁性色调剂32的生产

除了使用4重量份的聚乙烯蜡代替10重量份的酯蜡之外，用和生产磁性色调

剂3相同的方法制备磁性色调剂32。磁性色调剂32的物理性能示于表4中。

磁性色调剂33的生产

除了使用10重量份的聚乙烯蜡代替10重量份的酯蜡之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂33。磁性色调剂33的物理性能示于表4中。

磁性色调剂34的生产

除了将二乙烯基苯的数量调整为0.1重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂34。磁性色调剂34的物理性能示于表4中。

磁性色调剂35的生产

除了将二乙烯基苯的数量调整为0.2重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂35。磁性色调剂35的物理性能示于表4中。

磁性色调剂36的生产

除了将二乙烯基苯的数量调整为1.0重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂36。磁性色调剂36的物理性能示于表4中。

磁性色调剂37的生产

除了将二乙烯基苯的数量调整为1.2重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂37。磁性色调剂37的物理性能示于表4中。

磁性色调剂38的生产（对比例）

除了将二乙烯基苯的数量调整为1.5重量份之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂38。磁性色调剂38的物理性能示于表4中。

磁性色调剂39的生产（对比例）

除了不加入二乙烯基苯和加入1重量份的不饱和聚酯之外，用和生产磁性色调剂3相同的方法制备磁性色调剂39。磁性色调剂39的物理性能示于表4中。

在79.6 kA/m的磁场下上述各磁性色调剂的磁性强度在24到26 Am²/kg之内。按照凝胶渗透色谱法测量，每种色调剂的分子量分布主峰的峰值分子量为在12,000到36,000之内。

实施例1（图像再现试验）

感光元件1的生产

直径为30毫米的Al圆筒被用作感光元件的基底。通过连续地进行浸渍形成如图4所示的下列层结构来制备感光元件1：

（1）导电涂层：主要由分散在酚醛树脂中的粉状氧化锡和二氧化钛组成。

且薄膜厚度为 $15\mu\text{m}$ 。

(2) 胶层: 主要由改性尼龙和共聚合尼龙组成。薄膜厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

(3) 电荷产生层: 主要由分散在缩丁醛树脂中的在长波区域有吸收作用的偶氮颜料的分散体组成。且薄膜厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

(4) 电荷输送层: 主要由下列方法制备的分散体组成。薄膜厚度为 $25\mu\text{m}$, 且与水的接触角为 95° , 该方法是: 将具有孔穴传输特性的三苯胺化合物以8: 10重量比溶解在聚碳酸酯树脂(分子量为20,000, 基于Ostwald粘度方程)中, 然后在所得到的溶液中再加入并均匀地分散聚(四氟乙烯)粉末(粒径为 $0.2\mu\text{m}$), 总固体物质为10重量份。使用纯水通过Kyowa界面科学有限公司制备的CA-X型接触角计量器测量该接触角。

成像装置

将Canon制造的激光束打印机LBP-1760经过改造作为成像装置, 上述实施例使用了如图1所示的激光束打印机。使用上述感光元件1作为图像承载元件的感光元件100。

(在60克/厘米的接触压力下)将分散了导电的碳且用尼龙树脂涂覆的橡胶辊充电器117(作为充电元件)与这个感光元件接触, 然后施加偏压(交流电压 2.0 kVpp 与直流电压 -680Vdc 重叠的偏压), 以便使感光元件的表面均匀地充电。充电之后, 将图像部分暴露于激光下, 以便形成静电潜像。在这时候, 暗区部分电势为 $V_d = -680\text{V}$, 而亮区部分电势为 $V_L = -150\text{V}$ 。

在感光鼓和显影套筒之间的间隙设置为 $230\mu\text{m}$, 使用显影套筒102作为磁性色调剂的色剂载体, 其中在直径为16毫米的铝圆筒(其表面经过喷砂)上形成具有下述结构的树脂层, 其层厚度大约为 $7\mu\text{m}$, JIS中心线平均粗糙度(R_a)为 $1.0\mu\text{m}$, 并在 39.2 牛顿/米(40克/厘米)的线压力下使作为色调剂控制元件的显影磁极 85 mT (850 高斯)的刀片接触, 该刀片是由聚氨酯制成的, 厚度为 1.0 毫米, 自由长度为 0.5 毫米。

酚醛树脂	100份
石墨(粒径大约为 $7\mu\text{m}$)	90份
炭黑	10份

接着, 使用直流电压 $V_{dc} = -450\text{V}$ 、重叠交流电场为 5.22×10^6 伏/米和频率为 $2,400$ 赫兹的显影偏压。另外, 显影套筒的圆周速度设定为 218 毫米/秒, 即在前

进方向上是感光元件的圆周速度（198毫米/秒）的110%。

另外，作为转印元件114，使如图3所示的转印辊（由乙烯丙烯橡胶制成，其中分散了导电的碳，导电弹性层的体积电阻值为 $10^8 \Omega \text{ cm}$ ，表面橡胶硬度为24°，直径为20毫米和接触压力为59牛顿/米（60克/厘米））沿图3的A方向以与感光元件圆周速度（94毫米/秒）相同的速度运转，转印偏压为直流电1.5 kV。

作为定影方法，使用定影装置126，其缺乏施加油作用，使其系统化以用加热器通过薄膜进行加热和加压。使用表面层是氨基树脂的压力辊，该辊的直径为30毫米。另外，定影温度和挤压宽度分别定为240℃和7毫米。

首先，在常温和常湿（23℃和60%RH）的环境下，在低温和低湿（15℃和10%RH）的环境下，和在高温和高湿度（30℃和80%RH）的环境下，使用磁性色调剂1，将只由垂直线条组成的像图形以4%的打印速率打印在6000张纸上进行图像试验。使用75克/平方米的纸作为转印材料，色调剂的填充量为400克。另外，在低温和低湿的环境下，在初始阶段时图像再现之后，使用Fox River Bond纸获得中间色图像来评定定影性能。

结果，在初始阶段的时候磁性色调剂1呈现出高的转印性能，获得良好的图像，不会在非图像区上引起由于转印差带来的空白区、任何重像和任何图像模糊。它的定影性能也是良好的，且不会出现污损。评定结果示于表5、表6和表7中。

下面将描述在本发明实施例和对比例中叙述的评定项目及其评价标准。

图像密度

形成一个实心图像部分，用麦克佩斯反射密度计（麦克佩斯有限公司制造）测量在此实心图像上的图像密度。

转印效率

用下列方程式以近似方式计算转印效率，对于在实心黑图像转印经过胶带粘结和剥离并粘在纸上之后在感光元件上包括转印残余色调剂的图像来说，麦克佩斯密度值为C，对于包括转印后定影前色调剂移动到粘有聚酯薄膜带的纸上的图像来说，麦克佩斯密度是D，对于粘到新纸上的聚酯薄膜带来说，麦克佩斯密度是E。

$$\text{转印效率(\%)} = (D - C) / (D - E) \times 100$$

按照下列标准判断由上述计算结果获得的转印效率：

A：转印效率不小于96%。

B: 转印效率不小于92%和小于96%.

C: 转印效率不小于89%且小于92%.

D: 转印效率小于89%.

图像质量

通过综合评定图像的均匀性和细线复印性能获得图像质量的判断标准.

通过实心黑图像和中间色图像的均匀性判断图像的均匀性.

A: 清楚的图像, 即在细线复印性能和图像均匀性方面是极好的.

B: 良好的图像, 虽然在细线复印性能和图像均匀性方面稍微差一些.

C: 对于实际用途来说没有任何问题的图像质量.

D: 具有差的细线复印性能和图像均匀性的实际上不利的图像.

图像模糊度

就测量图像模糊度而论, 使用Tokyo Denshoku技术中心公司制造的型号为TC-6DS的REFLECTMETER测量. 就滤光器而论, 使用绿色滤光器, 通过下列等式计算图像模糊:

图像模糊度(反射比例)(%) = 标准纸的反射比例(%) - 样品非图像区的反射比例

图像模糊度的判断标准如下:

A: 非常好(小于1.5%)

B: 良好(不小于1.5%且小于2.5%)

C: 正常(不小于2.5%且小于4.0%)(实际上没有问题)

D: 差(不小于4%).

定影性能

通过在低温和低湿的环境下获得的中间色图像上施加50克/平方厘米的重量, 在引起往复滑动5次的软薄纸上利用定影图像, 并获得在滑动前后图像密度的下降率(%), 以此评定定影性能.

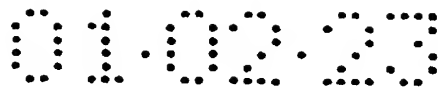
A: 小于10%

B: 不小于10%且小于20%

C: 不小于20%且小于30%

D: 不小于30%

防污损性能



根据图像上和在运转试验之后在其背面上的斑点等级评定防污损性能。

- A: 没有斑点出现。
- B: 看得见轻微的斑点。
- C: 看得见一些斑点。
- D: 出现显著的斑点。

实施例2-16

使用磁性色调剂2-16作为色调剂，在与实施例1相似的条件下进行图像再现试验和运行特性评定。结果，初始阶段的图像特性没有问题，且对于每种环境，获得高达6,000张打印结果而没有任何大问题。结果示于表5到7中。

对比例1到5

使用磁性色调剂17-21作为色调剂，按照实施例1的成像方法进行图像再现试验和运行特性评定。结果，在运转试验过程中，图像密度和转印效率下降，发生了图像模糊、重影和图像质量恶化。这似乎是由释放百分比高的铁和铁化合物而引起或由平均圆形度低的磁性色调剂所引起的。结果示于表5-7中。

实施例17-24

使用磁性色调剂22-29，并在与实施例1相似的条件下进行图像再现试验和运行特性的评定。结果，初始阶段时图像特性没有问题，且对于每种环境，对于任何色调剂来说，可获得高达6,000张打印结果而没有任何大问题。评定结果示于表8-10中。

实施例25-32

使用磁性色调剂30-37，并在与实施例1相似的条件下进行图像再现试验和运行特性的评定。结果，初始阶段时图像特性没有问题，且对于每种环境，对于任何色调剂来说，可获得高达6,000张打印结果而没有出现任何大问题。另外，定影性能和防污损性能也是够水平，没有出现任何大问题。评定结果示于表11-12中。

对比例6和7

使用磁性色调剂38-39，并在与实施例1相似的条件下进行图像再现试验和运行特性的评定。结果，对于磁性色调剂38来说，初始阶段时图像特性没有问题，且对于每种环境，可获得高达6,000张打印结果而没有任何大问题。对于磁性色调剂39，在高温和高湿的环境下，由于运转恶化，发生图像密度下降和转印性能

的恶化。另外，对于任何色调剂来说，定影性能或防污损性能差，且实际上是不适宜的。评定结果示于表11-13中。

实施例33

本发明的磁性色调剂适用于无清洁剂成像方法或具有显影清洁（回收）步骤的成像方法。通过如下具体的实施例描述本发明的成像方法，但是在某种程度上本发明不局限于这些。

感光元件2的制造

感光元件2是一种使用有机光导电物质充负电且使用直径为30毫米的铝圆筒作为基底元件的感光元件。通过浸渍顺次层压如图5所示和如下所述的层于其上，以便制备感光元件2。

(1) 第一层是导电层，或厚度为 $20\mu\text{m}$ 的分散导电粒子的树脂层（氧化锡和二氧化钛粉末分散在作为主要成分的酚醛树脂中），其中提供此层是为了减少铝基底的缺点，和防止由于激光反射而产生斑纹。

(2) 第二层是正电荷注入防止层（胶层），起着防止从铝基底注入的正电荷抵销负电荷（该负电荷充电在感光元件的表面上）的作用，且是厚度大约为 $1\mu\text{m}$ 的中等电阻层，该电阻层经用甲氧基-甲基化尼龙调节电阻至 $10^6\Omega\text{cm}$ 。

(3) 第三层是电荷产生层，厚度大约为 $0.3\mu\text{m}$ ，其中双偶氮基颜料分散在缩丁醛树脂中，并接收暴露的激光产生正电荷和负电荷对。

(4) 第四层是电荷输送层，厚度大约为 $25\mu\text{m}$ ，其中脞化合物分散在聚碳酸酯树脂中，且是P型半导体，因此充电在感光元件表面上的负电荷不能在此层传送，但是只有正电荷可以传送到感光元件的表面上，该正电荷是在电荷产生层中产生的。

(5) 第五层是电荷注入层，其中粒度大约为 $0.25\mu\text{m}$ 的导电氧化锡超细粉和四氟乙烯树脂粒子分散在光固化丙烯酸树脂中。特别地，在树脂中分散了100%（按重量计算）的粒度大约为 $0.03\mu\text{m}$ 的氧化锡粒子，20%（按重量计算）的四氟乙烯树脂粒子和1.2%（按重量计算）的分散剂，其中氧化锡粒子中掺杂了铈，成为低电阻。通过喷涂方法涂覆由此制备的涂料液体，达到大约为 $2.5\mu\text{m}$ 的厚度，并经光辐射而硬化，提供电荷注入层。

获得的感光元件正面的电阻为 $5\times 10^{12}\Omega\text{cm}$ ，且在感光元件正面上与水的接触角为 102° 。

充电元件的制造

用直径为6毫米和长度为264毫米的SUS辊作为金属芯，在该金属芯上，以辊状形成中等电阻的聚氨酯，其中聚氨酯树脂、作为导电粒子的炭黑、硫化剂和起泡剂等等复合，再经剪切-研磨调整形状和表面，制备充电辊，其是直径为12毫米和长度为234毫米的可弯曲元件。

获得的充电辊电阻为 $105\Omega\text{ cm}$ ，通过Asker-C硬度测量的硬度为30度。另外，用扫描电子显微镜观察充电辊表面的结果，发现平均蜂窝直径近似为 $100\mu\text{ m}$ ，以及间隙百分比为60%。

成像装置

图6是本发明成像装置实施例的图解结构样机视图。

在实施例33中使用的成像装置是利用转印系统电子照相方法的同时具有清洁过程和显影（无清洁器系统）的激光打印机（记录仪器）。举例说明为非接触显影，其中墨粉鼓中拆卸了具有清洁元件例如清理刮片等等的清洁装置，使用磁性色调剂1作为磁性色调剂，且在磁性色调剂载体上的色调剂层没有与图像承载元件接触。

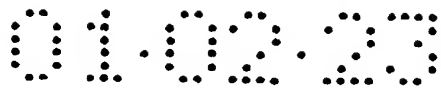
（1）本实施例打印机的整体（holistic）图解结构

使用上述感光元件2作为图像承载元件的转鼓型OPC感光元件21沿箭头X方向以198毫米/秒的圆周速度（处理速度）旋转运行。

安装充电辊22（即作为接触充电元件的上述充电元件），使其以预定压紧力与感光元件21弹性压触。n是在感光元件21和充电辊22之间的接触部分。在本实施例中，在充电辊22和感光元件21之间接触面的接触部分n中，充电辊22在相反方向上（沿箭头Y方向）以100%速度旋转运行。也就是说，使作为接触充电元件的充电辊22表面相对于感光性元件21的表面具有速度差。另外，在充电辊22的表面上，以大约 1×10^4 单位/平方毫米的用量均匀地涂覆上述导电的细粉末1。

在充电辊22的金属芯22a上，从施加充电偏压的电源（作为充电偏压）施加直流电压-700V。在本实施例中，在直接注入充电系统中感光元件21的表面以近似等于向充电辊22施加的电压的电势（-680V）均匀地接收充电过程。随后将描述这些。

参考数字23表示包括激光二极管多角镜等等的激光束扫描器（曝光装置）。此激光束扫描器输出经过强度调制的激光（相当于有关目标图像信息的按时间顺序



的电数字像素信号)，且由于该激光，上述感光元件21的均匀带电表面经过扫描曝光L。此扫描曝光L使在旋转感光元件21的表面上形成静电潜像（相当于目标图像信息）。

参考数字24表示显影装置。用此显影装置使感光元件21表面上的静电潜像显影作为色调剂图像。在本实施例的显影装置24中，作为磁性色调剂，它是非接触型反转显影装置，其利用在实施例1中使用的磁性色调剂1作为磁性色调剂。将导电的细粉末1外加到磁性色调剂1中。

在感光鼓21和显影套筒24a之间的间隙定为 $230\mu\text{m}$ ，并在39.2 牛顿/米（40 克/厘米）的线压力下使由聚氨酯制成的刀片（厚度为1.0毫米，自由长度为0.5毫米，作为色调剂控制元件24c）与直径为16毫米的铝圆筒接触，该铝圆筒使用具有在其表面上形成具有下述结构的树脂层（层厚度大约为 $7\mu\text{m}$ ）的显影套筒，其JIS中心线平均粗糙度（ R_a ）为 $1.0\mu\text{m}$ ，而且该铝圆筒内部含有85 mT（850高斯）的显影磁极的磁力辊作为磁性色调剂携带元件24a。

酚醛树脂	100份
石墨（粒径大约为 $7\mu\text{m}$ ）	90份
炭黑	10份

另外，在沿着感光元件21旋转方向的前进方向（沿箭头W方向），以感光元件21圆周速度的120%旋转，显影部分（显影区域部分）是相对于感光元件21的相反部分。用弹性刀片24c将薄层磁性色调剂涂覆在显影套筒24a之上。通过弹性刀片24c控制使磁性色调剂具有接近显影套筒24a的层厚度，并产生电子。在这时候，涂覆在显影套筒24a之上的磁性色调剂的量为15克/平方米。

随着套筒24a的旋转，涂覆在显影套筒24a之上的磁性色调剂输送到显影部分a，即与感光元件21和套筒24a相反的部分。另外，通过施加显影偏压的电源将显影偏压施加到显影套筒24a上。使用显影偏压，其中-450V的直流电压与频率为1800 赫兹且为 5.22×10^6 伏/米的交流电场相重叠，在显影套筒24a和感光元件21之间的间隔出现跳跃现象。

作为接触输送工具的具有中等电阻的转印辊25以98牛顿/米（100克/厘米）的线压力与感光元件压力接触，以便形成转印辊隙b。作为记录介质的转印材料P从未表示出的输送纸张部分供纸到此转印辊隙部分b，而且从转印偏压电源处对转印辊25施加预定的转印偏压，以便在感光元件21该侧的色调剂图像连续地转印

到供纸转印材料P的表面上。

在本实施例中，就辊电阻值而论，使用电阻值 $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 的辊，使用+3,000V的直流电压完成转印。也就是说，被引入转印辊隙部分b的转印材料P夹入此转印辊隙部分b中并传送，而在感光元件21的表面上形成和产生的色调剂图像由于静电力和压力而连续地转印到正表面上。

参考数字26表示定影装置例如热定影系统等等。使转印材料P与感光元件1的表面隔开，引入此定影装置26中，经过色调剂图像的定影，和在装置外放电成为成像物质（打印件或复印件），其中该转印材料P供应到转印辊隙部分b，并在感光元件21的一侧转印色调剂图像。

本实施例的打印机没有清洁装置，从而在向转印材料P转印色调剂图像之后，不需清洁器去除保留在感光元件21表面上的转印残余色调剂，但是通过充电部分n（相对于感光元件21旋转）到达显影部分a，而且在显影装置24中进行显影-清洁步骤，在该步骤中完成色调剂的显影和回收。

参考数字27表示成像装置，该装置可分离地附着于打印机和墨粉鼓的主体。将本实施例的打印机设定为成像装置，该装置可分离地附着于打印机和墨粉鼓的主体，其总共包括三个处理装置：感光元件21、充电辊22和显影装置24。成像装置和被变成墨粉鼓的处理设备的组合等不是局限于上面描述的那些，而是任意的。

参考数字28表示分离-连接导向装置和墨粉鼓的固定元件。

（2）有关本实施例导电细粉末的性能

在显影装置24中将导电的细粉末加入到磁性色调剂中，适量的导电细粉末与色调剂一起传送到感光元件21的侧面，此时通过显影装置24在感光元件21的侧面色调剂使静电潜像显影。

由于在转印部分b中的转印偏压影响，在感光元件21上的色调剂图像移动到转印元件P（是记录介质）的侧面，并主动地转印，但是感光元件21上的导电细粉末由于它的导电性而没有主动地转印到转印元件P的侧面，实际上是依附于和保留在感光元件21上成为残余物。

在本实施例中，因为成像装置没有清洁步骤，转印之后保留在感光元件21表面上的转印残余色调剂和上述残余导电细粉末，通过感光元件21表面的运动而传送至充电部分n，该充电部分是在感光元件21和充电辊22（是接触充电元件）之

间的接触部分，且这些残余物依附于或混合入充电辊22中。因此，在导电细粉末存在于感光元件21和充电辊22之间的接触部分n的情况下，直接注入充电给感光元件21。

即使在色调剂依附于和混入充电辊22中的情况下，此导电细粉末的存在也能够维持与充电辊22的感光元件21的紧密接触性能和接触电阻，因此通过充电辊22可以完成感光元件21的直接注入充电。

充电辊22通过导电的细粉末与感光元件21紧密接触，存在于充电辊22和感光元件21的相互接触面上的导电细粉末在感光元件21的表面上没有任何间隔地摩擦滑动，其中由于导电细粉末的存在，由充电辊22对感光元件21充电而完成放电现象，且稳定的和安全的直接注入充电变得占优势，用先有技术的辊充电不可能获得如此高的充电效率，大约等于施加到充电辊22上电压的电势可以供给感光元件21。

而且，附着于或混入充电辊22中的转印残余色调剂逐渐地从充电辊22喷出到感光元件21上，到达相对于感光元件21表面运动的显影部分，在显影装置中进行显影-清洁（回收）步骤。

显影-清洁步骤是回收在转印之后由于显影装置的除去图像模糊的偏压而保留在感光元件21上的色调剂，那就是说，除去图像模糊的电势差 V_{back} 是在施加到显影装置的直流电压与在成像步骤中随后显影时感光元件的表面电势之间的电势差值，那就是说，在接着感光元件充电的时候，曝光形成潜像和使潜像显影。在如同本实施中打印机一样反转显影的情况下，由于显影偏压从感光元件的暗区部分电势回收色调剂进入显影套筒中的电场作用，和从显影套筒使色调剂依附于感光元件亮区部分电势的电场作用而完成显影-清洁步骤。

而且，操作成像装置使混入显影装置24的磁性色调剂中的导电细粉末移动到显影部分a的感光元件21的表面上，而且由于带有图像的表面运动通过转印部分b传送到充电部分n，以便新的导电细粉末一个接一个地不断地提供给充电部分n，因此，即使在由于粉末的减少和退化等而减少充电部分n中的导电细粉末的情况下，也会防止充电性能的下降，和以稳定的方式维持良好的充电性能。

在接触充电系统、转印系统和色调剂循环过程，使用简单的充电辊22作为成像装置中的接触充电元件，尽管由于充电辊22的转印残余色调剂而污染，也可以长时间稳定地维持以低的外加电压直接进行臭氧的注入充电，也可以产生均匀

的充电性能，而且可以获得没有障碍，且具有简单结构和低成本的成像装置，该障碍是由于臭氧化合物或充电不良引起的。

而且，如上所述，为了使导电细粉末不破坏充电性能，该电阻值不需超过 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 。因此，在使用接触显影装置的情况下，其中磁性色调剂直接与显影部分a中的感光元件21接触，通过显影剂中的导电细粉末将电子注入到带有显影偏压的感光元件21中，而且将出现图像模糊。

然而，在本实施例中，显影装置是非接触型显影装置，因此显影偏压没有注入到感光元件21中，可获得良好的图像。而且，在显影部分a中，不会发生电子注入到感光元件21中，所以在显影套筒24a和感光元件21之间可以提供高电位差例如交流偏压，即使导电的细粉末作用在感光元件21的表面上，也可以均匀地使导电的细粉末显影，而且在充电部分中均匀接触可以产生良好的充电性能，且它可以获得良好的图像。

导电的细粉末插入在充电辊22和感光元件21之间的接触面n中，因此在充电辊22和感光元件21之间，导电细粉末的润滑作用（减小摩擦的作用）能够容易地和有效地产生速度差异。

在充电辊22和感光元件21之间提供速度差异显著地增加使导电细粉末在充电辊22和感光元件21相互接触面部分n与感光元件21接触的机会，以便获得高的接触性能和良好的直接注入充电性能。

在本实施例中，设置充电辊22按照与感光元件21的表面移动方向相反的方向驱动旋转和旋转，因此获得了下列效果：传送到充电部分n中的感光元件21上的转印残余色调剂被临时回收到充电辊22中并均分。也就是说，感光元件21上的转印残余色调剂由于相反方向旋转而分开一次以完成充电，以致可以以有利的方式完成直接注入充电。

而且，在感光鼓21（作为图像承载元件）和充电辊22（作为接触充电元件）之间的接触部分n中插入适量的导电细粉末，由于导电细粉末的润滑效应而减少了在充电辊22和感光鼓21之间的摩擦，容易旋转驱动与感光鼓21有速度差异的充电辊22。也就是说，减小了驱动转矩，可以防止充电辊22或感光鼓21表面上的刮擦或裂缝。而且，增加粒子接触的机会，可获得足够的充电性能。而且，由于没有来自充电辊22的导电细粉末，所以不会对图像有不利影响。

(3) 评定



在本实施例中，在低温和低湿（15℃和10%RH）的环境下，在常温和常湿（23℃和60%RH）的环境下，和在高温和高湿度（30℃和80%RH）的环境下，将400克磁性色调剂1装满色调剂墨粉鼓内部，以便完成图像再现试验。使用在最上面表面层的体积电阻为 $5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 的上述感光元件2作为感光元件，和使用75克/平方米的纸作为转印材料。在初始阶段过程中的图像特征中，没有出现由于充电不良引起的图像模糊，获得了高分辨性能的良好图像密度。此时，直接注入充电之后的感光元件电势为-680V，接近施加的充电偏压-700V。其次，以4%的打印速度打印仅由垂直线组成的像图形来评定运行性能。结果，打印6,000张纸之后没有出现由于充电不良引起的图像失真，并获得了良好的直接注入充电性能。

而且，在打印6,000张纸之后，直接注入充电之后的感光元件电势为-660V，接近施加的充电偏压-700V，充电性能比初期下降20V，证实了没有出现由于充电性能下降而引起图像质量退化。获得的结果示于表14到16中。

评定项目和评定标准与实施例1中的那些相似。而且，用上述方法测量在图像承载元件与接触充电元件之间接触部分的导电细粉末的实际数量。

实施例34

除了使用磁性色调剂2代替在实施例33中使用的磁性色调剂1之外，按照实施例33的方法进行图像再现试验。该评定结果示于表14到16中。

如果使用本发明的磁性色调剂，可获得在长期使用过程中具有下列性能的图像：良好的定影性能，在环境稳定性和充电稳定性方面是极好的，也具有高的图像密度且高度精确。

而且，在由使用本发明磁性色调剂的接触充电方法和磁性单组份显影方法组成的成像方法中，以及在使用接触充电系统、接触转印系统和色调剂再循环过程的成像方法中，在色调剂的性能方面没有出现退化，可以以稳定的方式长时间重复使用获得良好图像。

表1

	处理剂	数量		疏水性
		(pbw)	(%)	
表面处理的磁性材料1	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2	85	
表面处理的磁性材料2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2	78	
表面处理的磁性材料3	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2	93	
表面处理的磁性材料4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1.7	75	
表面处理的磁性材料5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1.5	69	
表面处理的磁性材料6	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1.3	62	
表面处理的磁性材料7	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1.0	55	
表面处理的磁性材料8	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0.7	42	
表面处理的磁性材料9	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2.0	78	
表面处理的磁性材料10	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1.0	86	
表面处理的磁性材料11	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0.8	82	
表面处理的磁性材料12	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0.7	21	
表面处理的磁性材料13	α -异丁烯氧基-三甲氧基硅烷	5.0	34	
表面处理的磁性材料14	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0.7	24	
磁性材料A	无	-	0	

表2

磁性色 调剂	使用的磁性材料	脱脂剂	色调剂平均粒径 (D4)	D4/D1	平均圆 形度	模态图 形度	(A) (μm)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	GPC主峰 分子量		
			(μm)							(%)	(%)	(%)			
1	ST1	90	ES	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	0.62	29.4	24	22,000
2	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.25	0.64	35.8	24	22,000
3	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	0.63	-	24	22,000
4	ST2	90	'	10	7.1	1.23	0.980	1.00	0.19	10	0.57	0.65	-	21	24,000
5	ST3	90	'	10	7.6	1.20	0.982	1.00	0.19	10	0.16	0.64	-	26	20,000
6	ST4	90	'	10	7.2	1.27	0.981	1.00	0.19	10	0.75	0.62	-	23	22,000
7	ST5	90	'	10	7.0	1.31	0.980	1.00	0.19	10	1.14	0.64	-	26	20,000
8	ST6	90	'	10	6.9	1.34	0.978	1.00	0.19	10	1.48	0.63	-	22	23,000
9	ST7	90	'	10	6.8	1.36	0.975	1.00	0.19	10	1.92	0.66	-	23	22,000
10	ST8	90	'	10	6.4	1.39	0.971	1.00	0.19	10	2.73	0.64	-	25	21,000

ST: 表面处理的磁性材料

UT: (未处理的) 磁性材料

ES: 酯增

(A): 磁性材料的平均粒径

(B): 磁性材料的体积平均变化系数

(C): 铁化合物的释放百分比

(D): 二氧化硅的释放百分比

(E): 导电细粉末的释放百分比

(F): THF不溶性物质

表2 (续)

磁性色 剂	使用的磁性材料	脱附剂	色调剂平均粒径 (D4)	D4/DI	平均圆 形度	模态圆 形度	(A) (μm)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	GPC主峰 分子量		
	(pbw)		(pbw)		(μm)		(μm)		(%)	(%)	(%)	(%)			
11	ST9	90	ES	10	6.8	1.32	0.976	1.00	0.14	37	1.36	0.63	-	15	17,000
12	ST10	90	'	10	7.2	1.25	0.979	1.00	0.35	16	0.48	0.63	-	26	26,000
13	ST10	90	'	11	6.8	1.25	0.985	1.00	0.35	16	0.41	0.59	-	26	25,000
14	ST10	100	'	10	7.0	1.26	0.980	1.00	0.35	16	0.59	0.61	-	27	26,000
15	ST11	90	'	10	7.5	1.30	0.975	1.00	0.45	23	0.68	0.62	-	28	27,000
16	UT1	98	'	10	7.8	1.38	0.970	1.00	0.19	10	1.69	0.62	-	30	30,000
17	UT1	98	'	10	7.8	1.38	0.970	1.00	0.19	10	0.02	0.65	-	30	30,000
18	ST12	90	'	10	6.4	1.48	0.968	0.98	0.19	10	3.89	0.64	-	22	23,000
19	ST13	90	'	10	6.5	1.40	0.970	1.00	0.45	23	3.12	0.66	-	30	24,000
20	ST14	90	'	10	6.5	1.47	0.970	0.99	0.19	10	3.68	0.66	-	23	22,000
21	ST1	90	'	10	8.4	1.26	0.951	0.96	0.19	10	1.86	0.78	-	28	19,000

ST: 表面处理的磁性材料

UT: (未处理的) 磁性材料

ES: 磁蜡

(A): 磁性材料的平均粒径

(B): 磁性材料的体积平均变化系数

(C): 铁化合物的释放百分比

(D): 二氧化硅的释放百分比

(E): 导电细粉末的释放百分比

(F): THF不溶性物质

0.00
0.01
0.02
0.03
0.04

表3

磁性色 剂	使用的磁性材料	脱附剂	色调剂平均粒径 (D4)	D4/DI	平均圆 形度	模态圆 形度	(A) (μm)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	GFC主峰 分子量		
	(pbw)	(pbw)	(μm)				(μm)			(%)	(%)	(%)			
22	ST1	90	ES	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	0.68	-	24	22,000
23	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.25	1.21	-	24	22,000
24	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	1.62	-	24	22,000
25	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	1.56	38.5	24	22,000
26	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.24	2.18	53.6	24	22,000
27	ST1	90	'	10	7.3	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.23	0.06	4.2	24	22,000
28	ST1	40	'	10	7.8	1.17	0.988	1.00	0.19	10	0.10	0.99	-	29	27,000
29	ST1	160	'	10	6.4	1.38	0.972	1.00	0.19	10	0.93	0.96	-	16	18,000

ST: 表面处理磁性材料 UT: (未处理的) 磁性材料 ES: 磁端

(A): 磁性材料的平均粒径 (B): 磁性材料的体积平均变化系数

(C): 铁化合物的释放百分比 (D): 二氧化硅的释放百分比

(E): 导电细粉末的释放百分比 (F): THF不溶性物质

0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
0.0000

表4

磁性色 调剂	使用的磁性材料	脱脂剂	色调剂平均粒径 (D4)	D4/DI	平均圆 形度	模态圆 形度	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	GFC主峰 分子量		
	(pow)	(pow)	(μm)				(μm)			(%)	(%)			
30	STI	90	ES	0.8	7.1	1.19	0.987	1.00	0.19	10	0.24	0.68	21	23,000
31	STI	90	'	35	8.4	1.36	0.972	1.00	0.19	10	0.25	0.70	19	23,000
32	STI	90	PE	4	7.7	1.33	0.977	1.00	0.19	10	0.24	0.66	23	22,000
33	STI	90	'	10	8.3	1.37	0.974	1.00	0.19	10	0.27	0.65	22	22,000
34	STI	90	ES	10	7.2	1.22	0.981	1.00	0.19	10	0.26	0.68	4	32,000
35	STI	90	'	10	7.3	1.22	0.980	1.00	0.19	10	0.25	0.67	11	29,000
36	STI	90	'	10	7.4	1.21	0.981	1.00	0.19	10	0.24	0.62	46	18,000
37	STI	90	'	10	7.1	1.23	0.981	1.00	0.19	10	0.25	0.64	58	15,000
38	STI	90	'	10	7.3	1.22	0.982	1.00	0.19	10	0.26	0.68	75	12,000
39	STI	90	'	10	7.5	1.20	0.982	1.00	0.19	10	0.23	0.65	1	36,000

ST: 表面处理的磁性材料 UT: (未处理的) 磁性材料 ES: 酯端

(A): 磁性材料的平均粒径 (B): 磁性材料的体积平均变化系数

(C): 铁化合物的释放百分比 (D): 二氧化硅的释放百分比

(E): THF不溶物质

00000000

表5

在常温/常湿试验下的测评结果

实施的	使用的磁 性色调剂	初始阶段				运行试验后				定影性能	防污损性 能
		图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量		
		(%)									
实例:	1	1.46	A	A	A	1.46	A	A	A	A	A
	2	1.45	A	A	A	1.45	A	A	A	A	A
	3	1.43	A	A	A	1.43	A	A	A	A	A
	4	1.41	A	A	A	1.41	A	A	A	A	A
	5	1.43	A	A	A	1.42	A	A	A	A	A
	6	1.41	A	A	A	1.41	A	A	A	A	A
	7	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A	A	A
	8	1.38	A	A	A	1.36	A	A	A	A	A
	9	1.36	A	A	A	1.35	B	A	A	A	A
	10	1.34	B	A	A	1.34	B	A	B	B	A
	11	1.37	A	A	A	1.36	A	A	A	A	A
	12	1.36	A	A	A	1.35	A	A	A	A	A
	13	1.35	A	A	A	1.34	A	A	A	A	A
	14	1.37	A	A	A	1.35	A	A	A	A	A
	15	1.34	A	A	A	1.31	A	A	A	A	A
	16	1.34	B	A	A	1.31	B	B	B	B	A
对比例:											
	1	1.41	A	A	A	1.30	B	C	B	A	A
	2	1.31	C	B	B	1.27	C	C	B	B	A
	3	1.32	C	B	B	1.28	C	B	B	B	A
	4	1.33	C	B	B	1.30	C	C	B	B	A
	5	1.41	B	C	B	1.40	B	C	B	B	A

00000000

表6

在低温/低湿试验条件下的测评结果

实施的 性色调剂	初始阶段				运行试验后				定影性能	防污损性能
	图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量		
	(%)									
实例: 1	1	1.46	A	A	A	1.46	A	A	A	A
2	2	1.45	A	A	A	1.45	A	A	A	A
3	3	1.42	A	A	A	1.41	A	A	A	A
4	4	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A	A
5	5	1.43	A	A	A	1.42	A	A	A	A
6	6	1.41	A	A	A	1.40	B	A	A	A
7	7	1.40	B	A	A	1.39	B	B	A	A
8	8	1.38	B	A	A	1.36	B	B	B	A
9	9	1.36	B	B	B	1.34	C	B	B	A
10	10	1.33	C	B	B	1.30	C	B	C	A
11	11	1.37	B	A	B	1.35	B	B	B	A
12	12	1.35	A	A	A	1.34	B	A	A	A
13	13	1.35	A	A	A	1.33	B	A	A	A
14	14	1.37	A	A	A	1.35	B	A	A	A
15	15	1.32	B	A	A	1.30	B	A	A	A
16	16	1.31	C	B	B	1.24	C	C	C	A
对比例:	1	1.40	A	A	A	1.09	C	D	D	A
	2	1.25	D	C	C	1.19	D	D	C	A
	3	1.27	D	C	C	1.23	D	C	C	A
	4	1.26	D	C	C	1.20	D	D	C	A
	5	1.38	B	D	B	1.36	C	D	B	A

表7
在高温/高湿试验条件下的测评结果

实施的 性色剂	初始阶段			运行试验后		
	图象密度	图象模糊	转印效率 (%)	图象密度	图象模糊	转印效率 (%)
1	1.47	A	A	1.46	A	A
2	1.46	A	A	1.44	A	A
3	1.43	A	A	1.42	A	A
4	1.42	A	A	1.40	A	A
5	1.43	A	A	1.42	A	A
6	1.41	A	A	1.40	A	A
7	1.41	A	B	1.39	B	B
8	1.39	A	B	1.37	B	B
9	1.36	B	B	1.33	B	C
10	1.34	B	C	1.30	B	C
11	1.36	A	B	1.33	B	B
12	1.35	A	B	1.32	A	B
13	1.35	A	B	1.33	A	B
14	1.37	A	B	1.34	A	B
15	1.33	A	B	1.30	A	B
16	1.32	C	C	1.28	C	C
17	1.39	A	B	1.29	B	C
18	1.25	D	D	1.19	D	D
19	1.27	C	D	1.23	C	D
20	1.26	D	D	1.19	D	D
21	1.39	B	D	1.34	B	D
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

实例:

对比例:

表8
在常温/常湿试验条件下的测评结果

	使用的磁 性色调剂	初始阶段				运行试验后				定影性能	防污损性 能
		图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量		
		(%)									
实施例:											
17	1.40	A	A	A	A	1.39	A	A	A	A	A
18	1.41	A	A	A	A	1.40	A	A	A	B	B
19	1.39	A	A	A	A	1.39	A	A	A	C	C
20	1.40	A	A	A	A	1.38	A	A	A	A	A
21	1.41	A	A	B	A	1.40	B	B	A	A	A
22	1.40	A	A	A	A	1.39	A	A	A	B	A
23	1.23	A	B	A	A	1.23	B	A	A	A	A
24	1.52	A	A	A	A	1.51	A	A	A	C	A

表9
在低温/低湿试验条件下的测评结果

实施的 性色剂	初始阶段				运行试验后				定影性能	防污损性能
	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量		
	(%)									
22	1.39	A	A	A	1.38	A	A	A	A	A
23	1.40	A	A	A	1.38	A	A	B	B	B
24	1.37	B	A	B	1.35	B	B	B	C	C
25	1.41	B	A	B	1.37	B	B	B	A	A
26	1.40	B	B	B	1.36	C	B	B	A	A
27	1.40	A	A	A	1.37	B	B	B	B	A
28	1.21	B	A	A	1.20	B	A	A	A	A
29	1.51	A	A	B	1.48	A	B	B	C	A

实施例:

实例:

表10
在高温 / 高湿试验条件下的测评结果

	使用的磁性能		初始阶段			运行试验后			
	色调剂	图像密度	图像模糊	转印效率	图像质量	图像密度	图像模糊	转印效率	图像质量
(%)									
实施例:									
17	22	1.40	A	A	A	1.39	A	A	A
18	23	1.39	A	A	A	1.37	A	A	B
19	24	1.37	A	B	B	1.34	B	B	B
20	25	1.41	A	B	B	1.37	B	B	B
21	26	1.40	B	B	B	1.34	B	C	C
22	27	1.40	A	A	A	1.36	B	B	B
23	28	1.23	B	A	A	1.20	B	B	A
24	29	1.53	A	B	B	1.47	A	B	B

0.00.00.00.00.00.

表11
在常温/常湿试验条件下的测评结果

	使用的磁 性色调剂	初始阶段			运行试验后			定影性能	防污性能		
		图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图像模糊			转印效率	图象质量
		(%)									
实施例:											
25	30	1.42	A	A	A	1.41	A	A	C		
26	31	1.38	A	B	B	1.37	B	A	A		
27	32	1.40	A	A	A	1.38	A	A	C		
28	33	1.35	A	B	B	1.34	B	B	C		
29	34	1.41	A	A	A	1.39	A	A	A		
30	35	1.42	A	A	A	1.40	A	A	C		
31	36	1.42	A	A	A	1.41	A	A	A		
32	37	1.41	A	A	A	1.39	A	A	A		
对比例:											
5	38	1.42	A	A	A	1.40	A	A	D		
6	39	1.41	A	A	A	1.37	A	A	A		

表12
在低温/低湿试验条件下的测评结果

	使用的磁 性色剂	初始阶段				运行试验后				定影性能	防污性能
		图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图像模糊	转印效率	图象质量		
		(%)									
实施例:											
25	30	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A	C	C
26	31	1.35	B	B	A	1.32	B	B	B	A	A
27	32	1.37	B	A	A	1.35	B	B	B	A	A
28	33	1.33	B	B	B	1.31	B	B	B	C	A
29	34	1.39	A	A	A	1.37	A	A	A	A	C
30	35	1.40	A	A	A	1.39	A	A	A	A	A
31	36	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A	A	A
32	37	1.30	A	A	A	1.40	A	A	A	C	A
对比例:											
5	38	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A	D	A
6	39	1.39	A	A	A	1.34	B	A	A	A	D

表13
在高温/高湿试验条件下的测评结果

	使用的磁性 色调剂	初始阶段				运行试验后			
		图像密度	图像模糊	转印效率	图像质量	图像密度	图像模糊	转印效率	图像质量
		(%)							
实例:	25	1.42	A	A	A	1.41	A	A	A
	26	1.37	B	B	A	1.32	B	B	B
	27	1.38	B	B	A	1.34	B	B	B
	28	1.34	B	B	B	1.29	B	B	C
	29	1.40	A	A	A	1.37	B	B	B
	30	1.41	A	A	A	1.38	A	A	A
	31	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A
	32	1.40	A	A	A	1.39	A	A	A
对比:	5	1.41	A	A	A	1.40	A	A	A
	6	1.39	A	A	A	1.24	B	C	C

表14
在常温 / 常湿试验条件下的测评结果

使用的磁 性色调剂	初始阶段				打印6000张纸后				插入的导电细粉 末数量 (粒子/mm ²)
	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	
实施例: 33	1	1.48	A	A	1.48	A	A	A	2 × 10 ⁵
34	2	1.46	A	A	1.46	A	A	A	6 × 10 ⁴

表15
在低温 / 低湿试验条件下的测评结果

使用的磁 性色调剂	初始阶段				打印6000张纸后				插入的导电细粉 末数量 (粒子/mm ²)
	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	
实施例: 33	1	1.46	A	A	1.46	A	A	A	2 × 10 ⁵
34	2	1.44	A	A	1.43	A	A	A	5 × 10 ⁴

表16
在高温 / 高湿试验条件下的测评结果

使用的磁 性色调剂	初始阶段				打印6000张纸后				插入的导电细粉 末数量 (粒子/mm ²)
	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	图象密度	图象模糊	转印效率	图象质量	
实施例: 33	1	1.48	A	A	1.47	A	A	A	3 × 10 ⁵
34	2	1.45	A	A	1.45	A	A	A	6 × 10 ⁴

01.02.23

说明书附图

图 1

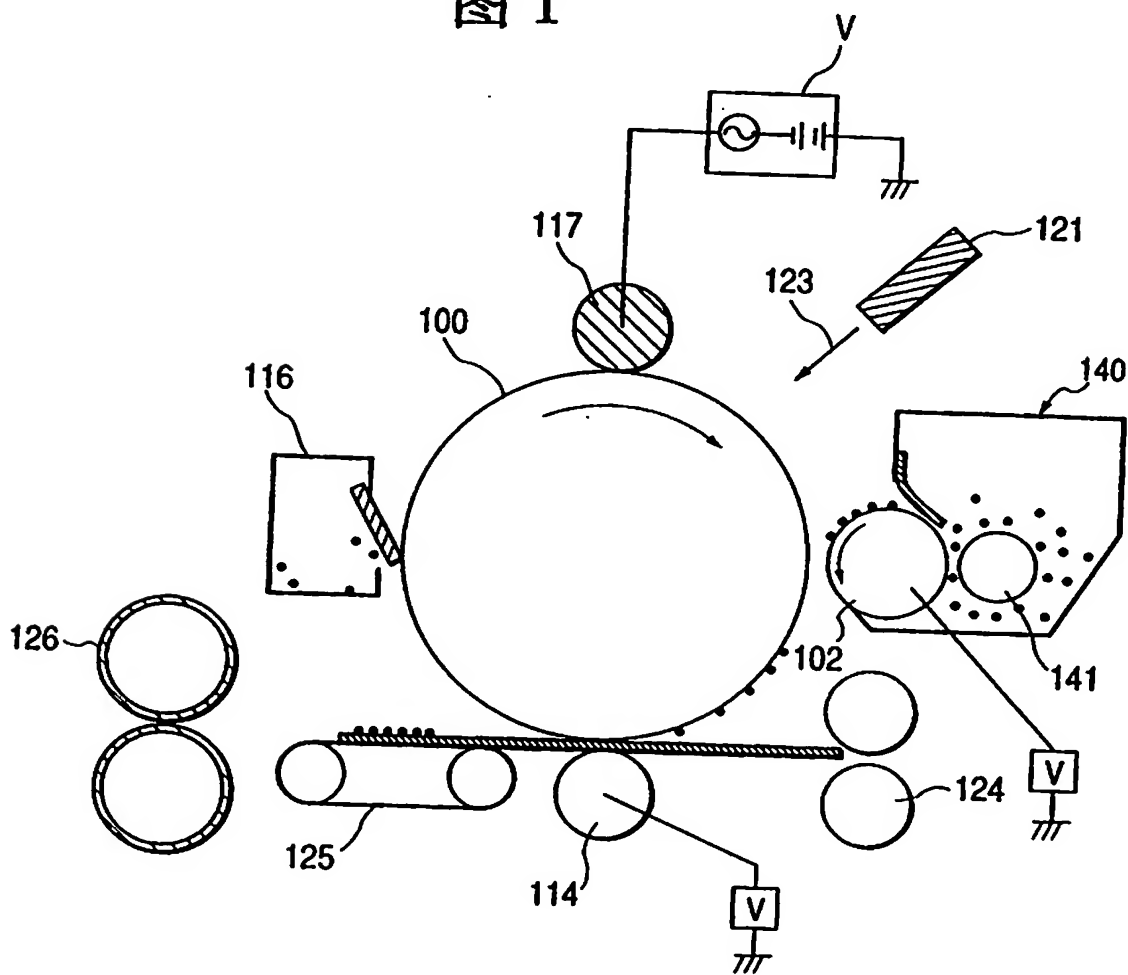


图 2

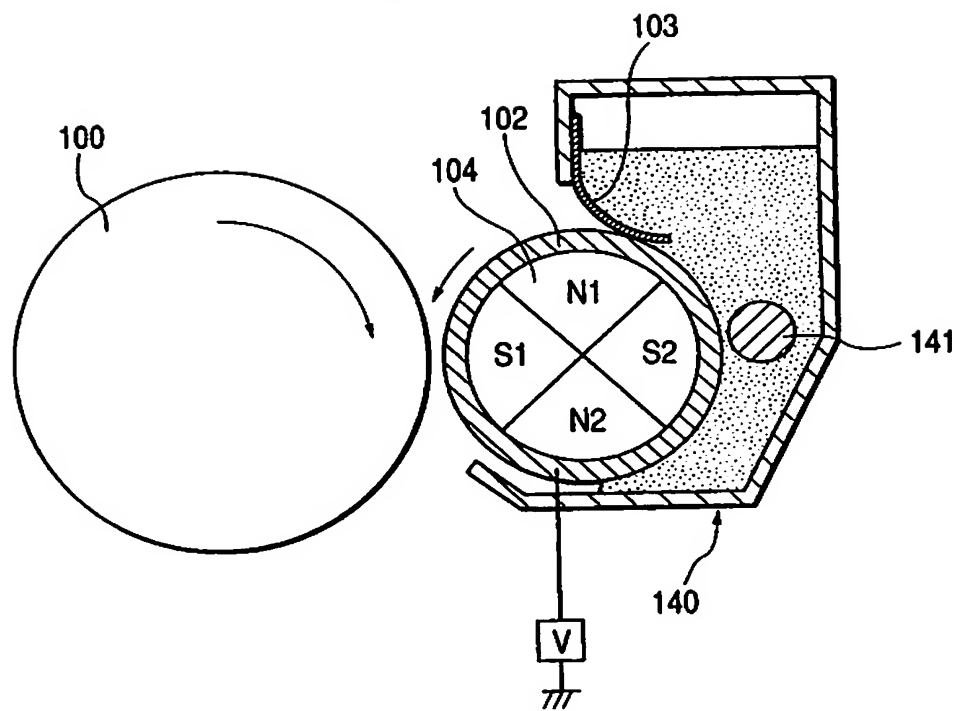


图 3

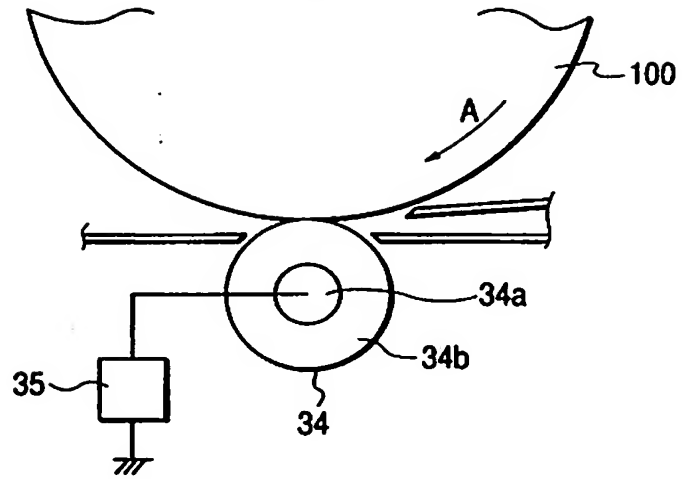


图 4

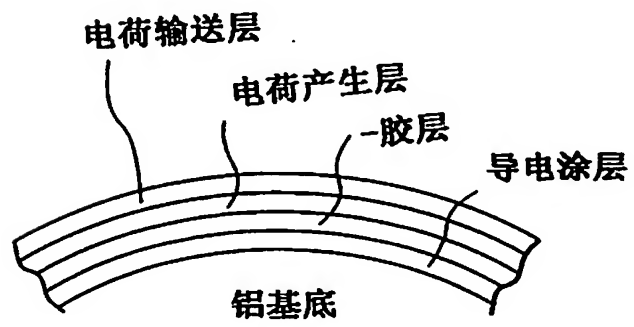


图 5

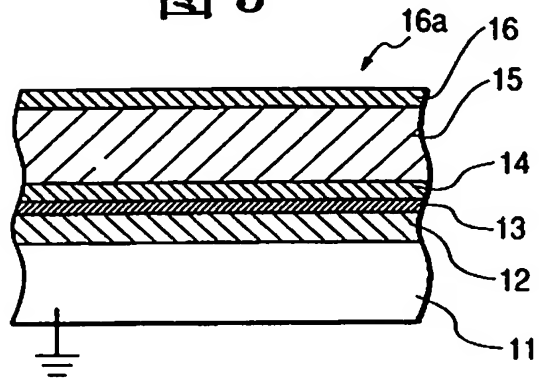


图 6

